



Daniel Afonso Palos

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Estudo de Curvas de Coalescência e de Curvas de Diluição de Polímeros

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr^a. Anca Puiu, Resiquímica, Resinas Químicas S.A

Co-orientador: Professora Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de
Oliveira Ricardo, Professora Catedrática, FCT-UNL.

Júri:

Presidente: Professor Doutor Pedro Miguel Calado Simões, FCT-UNL
Arguente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT-UNL
Vogal: Licenciada Anca Puiu, Resiquímica, Resinas Químicas S.A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro, 2015

Daniel Afonso Palos

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Estudo de Curvas de Coalescência e Curvas de Diluição de Polímeros

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Dr^a Anca Puiu, Resiquímica, Resinas Químicas, SA.

Co-orientador: Prof^a. Doutora Ana Isabel Nobre Martins Aguiar de Oliveira Ricardo, FCT-UNL.

Júri:

Presidente: Professor Doutor Pedro Miguel Calado Simões, FCT-UNL

Arguente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, FCT-UNL

Vogal: Licenciada Anca Puiu, Resiquímica, Resinas Químicas S.A.

Outubro 2015

A presente dissertação foi escrita ao abrigo do antigo acordo ortográfico

Estudo de Curvas de Coalescência e de Curvas de Diluição de Polímeros

© Daniel Afonso Palos

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer a oportunidade que me foi dada ao realizar o meu estágio no âmbito da Dissertação em Engenharia Química e Bioquímica em ambiente empresarial. Foi uma experiência gratificante e enriquecedora, que não seria possível sem a ajuda e colaboração de algumas pessoas. Como tal, gostaria de agradecer a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste estágio e deste trabalho.

Os primeiros agradecimentos vão para o Dr. Marcos Lagoa, Administrador da Resiquímica e à Engenheira Susana Carvalho pela oportunidade de realização do estágio.

Aos meus orientadores, Anca Puiu e Professora Ana Aguiar Ricardo, pela orientação e principalmente por todos os ensinamentos que me transmitiram.

Ao Professor Mário Eusébio pela disponibilidade em ajudar, preocupação e também transmissão de conhecimentos.

Aos meus colegas Rui Noel, Isabel Miranda e Susana Veloso (Laboratório de Controlo e Qualidade), pela total disponibilidade na transmissão dos seus conhecimentos, pela simpatia e amizade, e também pelo acompanhamento directo no meu trabalho.

Aos meus colegas Artur Correia, Abílio Pereira e Marta Santos (Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação), pela boa disposição e sorrisos constantes.

Aos meus colegas Rui Maia, Jaime Silva, Ricardo Rosa e Maria Godinho (Laboratório de Investigação e Desenvolvimento), pelo companheirismo, boa disposição e pela disponibilidade em ajudarem-me neste trabalho.

À Eng.^a Conceição Mouro, Eng.^a Ana Mourão, Eng.^a Maria España, Dr. Jorge Moniz, Dr.^a Catarina Ralheta pela simpatia e apoio.

À D. Madalena pela alegria e boa disposição, e também pela disponibilidade para que eu tivesse o material de laboratório à minha disposição.

Aos restantes colaboradores pela simpatia demonstrada ao longo deste estágio.

À Marta Carmo por todo o apoio, ajuda e conselhos ao longo do curso e deste estágio, tornando-se para além de colega, uma grande amiga.

A todos os meus amigos que sempre me apoiaram, apesar das minhas ausências ao longo deste tempo.

Por fim, e mais importante que tudo, um agradecimento muito especial aos meus pais e aos meus tios, pelo carinho, apoio constante e paciência ao longo destes 5 anos. Sem vocês nada disto teria sido possível.

A todos um bem-haja.

"Those who fall in love with practice without science are like a sailor who enters a ship without a helm or a compass, and who never can be certain whither he is going ".

(Leonardo da Vinci)

Resumo

A presente dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica foi realizada no âmbito de um estágio no Laboratório de Controlo e Qualidade da empresa Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

O objectivo desta dissertação foi o estudo das curvas de diluição e das curvas de coalescência de resinas alquídicas e de dispersões aquosas.

As curvas de diluição são muito importantes a nível económico tanto para o cliente como para o produtor, visto que para o produtor é possível através destas curvas produzir uma resina a um custo mais baixo, e o cliente com estas curvas obtém a informação da quantidade de solvente necessário para diluir a resina para os valores de viscosidade pretendida.

As curvas de coalescência permitem-nos analisar a influência dos coalescentes na diminuição da temperatura mínima de formação de filme (TMFF) e a compatibilidade dos mesmos com as dispersões.

Do ponto de vista do produtor, estas curvas são importantes porque fornecem informação de quais os coalescentes que apresentam compatibilidade com as dispersões e qual a quantidade de coalescente necessário para baixar o TMFF o mais baixo possível.

Concluiu-se que os solventes que apresentam um melhor poder de solvência são das famílias das cetonas e ésteres, caso o cliente pretenda uma viscosidade muito baixa, mas com um teor em sólidos alto.

Concluiu-se também que os coalescentes que apresentam melhores resultados na diminuição do valor do TMFF são da família dos ésteres ou glicol ésteres, neste caso, os coalescentes B,C,E e F.

Palavras-chave: coalescentes, solventes, TMFF, viscosidade, curvas de diluição, curvas de coalescência.

Abstract

The present master's dissertation on Chemical and Biochemical Engineering was conducted within the scope of a traineeship which took place in quality control laboratory of the company Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

The purpose of this work was to study the dilution curves and coalescence curves of alkyd resins and aqueous dispersions.

Dilution curves are very important economically for the customer and for the producer. The producer succeed through these curves to produce a resin at a lower cost. For the customer the curves indicate the amount of solvent needed to dilute the resin to the desired viscosity values.

The coalescing curves allow us to analyze the influence of coalescing agent in reducing the minimum film forming temperature (MFFT) and give us information about the compatibility of the coalescing agents with the dispersions.

From the customer point of view these curves are important because they provide information of the compatibility between the coalescing agents and the dispersion and which is the amount of coalescing agent needed to be added in order to drop the MFFT value as low as possible.

Was concluded that the best solvency power present the solvents from the chemical family of ketones and esters. This solvents influence the decrease of viscosity by adding small amounts without dropping to much the solids content.

It is also concluded that the best performance of coalescing agents, in decreasing the value of MFFT, are the one from the chemical family of esters or glycol esters, which, in this case, are the coalescent B, C, E and F.

Keywords: coalescing agents, solvents, MFFT, viscosity, dilution curves, coalescing curves.

Índice Geral

Agradecimentos.....	ix
Resumo	xiii
Abstract	xv
Índice Geral.....	xvii
Índice de Figuras	xxi
Índice de Tabelas	xxiii
Lista de abreviaturas	xxv
1. Enquadramento teórico e objectivos	1
2. Introdução.....	3
2.1. Resiquímica	3
2.2. Contextualização histórica e definição de polímero	4
2.3. Resinas Alquídicas	6
Matérias-primas.....	8
Álcoois	8
Ácidos	9
Óleos ou ácidos gordos	9
Solventes	10
Método de Polimerização das resinas alquídicas	11
Produção a partir de ácidos gordos	11
Produção a partir de óleos	12
2.4. Dispersões Aquosas.....	13
Água	14
Monómeros.....	15
Iniciadores	15
Emulsionantes e colóides protectores.....	17
Método de Polimerização das dispersões aquosas	19
3. Materiais e Metodologia Experimental	23
3.1. Resíduo Sólido	23
3.2. Viscosidade Gardner	24
3.3. Viscosidade Brookfield	25

3.4.	Curva de diluição	26
3.5.	Temperatura mínima de formação de filme (TMFF) e curvas de coalescência	26
4.	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	29
4.1.	Curvas de Diluição.....	29
	Resina A com adição do solvente 1	29
	Resina B com adição do solvente 2	30
	Resina C com adição do solvente 1	32
	Resina D com adição do solvente 3 e 4.....	32
	Resina E com adição do solvente 1	35
	Resina E com adição do solvente 2	35
	Resina E com adição do solvente 5	37
	Resina E com adição do solvente 6	38
	Resina E com adição do solvente 7	39
	Resina F com adição do solvente 8	41
	Resina G com adição do solvente 8.....	42
4.2.	Curvas de Coalescência.....	42
	Dispersão 1 (Homopolímero Vina)	47
	Dispersão 2 (Copolímero Vina/Veova).....	48
	Dispersão 3 (Copolímero Vina/Veova).....	49
	Dispersão 4 (Copolímero Vina/Veova).....	50
	Dispersão 5 (Copolímero Estireno/Acrílicos)	51
	Dispersão 6 (Copolímero Estireno/Acrílicos)	52
	Dispersão 7 (Copolímero Acrílicos Puros)	53
	Dispersão 8 (Copolímero Acrílicos Puros)	54
5.	Conclusões.....	57
6.	Trabalho Futuro	59
7.	Bibliografia	61
Anexos	63
	Anexo A – Valores de TMFF da dispersão 1	64
	Anexo B – Valores de TMFF da dispersão 2	65
	Anexo C – Valores de TMFF da dispersão 3	66

Anexo D – Valores de TMFF da dispersão 4	67
Anexo E – Valores de TMFF da dispersão 5	68
Anexo F – Valores de TMFF da dispersão 6.....	69
Anexo G – Valores de TMFF da dispersão 7	70
Anexo H – Valores de TMFF da dispersão 8	71

Índice de Figuras

Figura 2.1: Borracha Natural	4
Figura 2.2: Representação de um homopolímero (fig. Esquerda) e de um copolímero (fig. Direita)	5
Figura 2.3: da esquerda para direita: pentaeritritol; 1,1,1-trimetilolpropano; glicerol.....	8
Figura 2.4: Da esquerda para a direita: anidrido ftálico, anidrido trimelítico, anidrido isoftálico...	9
Figura 2.5: Esquema reaccional da obtenção de resinas alquídicas a partir de óleos.....	12
Figura 2.6: Reacção geral de transterificação para a obtenção de biodiesel	13
Figura 2.7: Influência da taxa de iniciação no número de moléculas de polímero (à esquerda) e no peso molecular do polímero (à direita).....	16
Figura 2.8: Representação de uma molécula de emulsionante.....	17
Figura 2.9: Representação de uma micela.	18
Figura 2.10: Esquema reaccional de uma polimerização de adição.	20
Figura 3.1: Medição da viscosidade Gardner de uma resina alquídica.	25
Figura 3.2: Processo de filmificação de polímeros numa dispersão aquosa.....	26
Figura 3.3: Filmógrafo Rhopoint Bar 60.	27
Figura 4.1: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 1.	30
Figura 4.2: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 2.	31
Figura 4.3: Comportamento da viscosidade da resina A e B com os solventes 1 e 2.....	31
Figura 4.4: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 1.	32
Figura 4.5: Comportamento da viscosidade com a adição dos solventes 3 e 4.....	33
Figura 4.6: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 3.	34
Figura 4.7: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 4.	34
Figura 4.8: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 1.	35
Figura 4.9: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 2.	36
Figura 4.10: Comportamento das viscosidades com adição dos solventes 1 e 2.	36
Figura 4.11: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 5.	38
Figura 4.12: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 6.	39
Figura 4.13: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 7.	40
Figura 4.14: Comportamento da viscosidade com os diferentes solventes.	40
Figura 4.15: Comportamento da viscosidade com adição do solvente 8	41
Figura 4.16: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 8.	42
Figura 4.17: Curva de coalescência da dispersão 1 com os diferentes coalescentes.	47
Figura 4.18: Curva de coalescência da dispersão 2 com os diferentes coalescentes.	48
Figura 4.19: Curva de coalescência da dispersão 3 com os diferentes coalescentes.	49
Figura 4.20: Curva de coalescência da dispersão 4 com os diferentes coalescentes.	50
Figura 4.21: Curva de coalescência da dispersão 5 com os vários coalescentes.	51

Figura 4.22: Curva de coalescência da dispersão 6 com os vários coalescentes.	53
Figura 4.23: Curva de coalescência da dispersão 7 com os vários coalescentes.	54
Figura 4.24: Curva de coalescência da dispersão 8 com os vários coalescentes	55

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Terminologia utilizada para a classificação das resinas alquídicas.....	7
Tabela 2.2: Classificação das resinas alquídicas, tanto na Europa como na U.S, relativamente ao comprimento em óleo.	8
Tabela 2.3: Diferenças nos dois métodos de polimerização.	21
Tabela 4.1: Compatibilidade das dispersões após a adição dos diferentes coalescentes	45
Tabela 4.2: Efeito dos coalescentes na diminuição do TMFF	46
Tabela 4.3: Comportamento da viscosidade da dispersão 5 ao longo do tempo.	52

Lista de abreviaturas

COV's – Compostos Orgânicos Voláteis

PVC – Policloreto de vinilo

T_g – Temperatura de transição vítrea

TMFF – Temperatura mínima de formação de filme

Vina – Acetato de vinilo

Veova – Versatato de vinilo

1. Enquadramento teórico e objectivos

A presente dissertação foi realizada no âmbito de um estágio curricular com duração de 6 meses, no Laboratório de Controlo e Qualidade da Resiquímica – Resinas Químicas.

Esta empresa é responsável pela produção de uma gama variada de resinas químicas, tanto de base solvente como de base aquosa para a indústria de vernizes, esmaltes, tintas, entre outras.

Dentro das resinas de base solvente, destacam-se as resinas alquídicas ou também denominadas por resinas de poliéster modificado, pela adição de óleos à sua formulação. Estas resinas são diluídas em solventes, nomeadamente orgânicos, que não são utilizados no processo de fabrico das resinas alquídicas. A maioria destes solventes, devido às restrições cada vez maiores a nível ambiental, é abrangida pela Directiva 1999/13/CE (COV's 2008/2010), directiva essa que define os níveis máximos de solventes, com o objectivo de reduzir as emissões resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas actividades e instalações.

Os solventes de diluição das resinas são escolhidos em função da compatibilidade com o polímero, e factores como a facilidade de carga e descarga, menor odor, redução do ponto de inflamabilidade e facilidade de limpeza são também levados em conta.

Como tal, um dos objectivos do trabalho foi a realização de curvas de diluição, de forma a poder verificar o comportamento da viscosidade face à adição de mais solvente nas resinas alquídicas.

Estas curvas são muito importantes tanto do ponto de vista do cliente como para o próprio produtor. Ao nível económico o produtor, a partir das curvas de diluição, pode obter a sua resina a um custo mais baixo, isto é, se a viscosidade diminuir muito ligeiramente face à adição do solvente, é possível ao produtor produzir uma resina com mais solvente mas mantendo o teor em sólidos dentro da especificação desejada, visto que o custo do solvente é mais baixo do que o custo de fabricação da resina, aumentando assim a sua margem de lucro.

Do ponto de vista económico para cliente, o comportamento da viscosidade face à adição de solvente é importante porque como o cliente tem que diluir a resina para poder formular os seus produtos, estas curvas irão permitir que o cliente, de uma forma rápida e directa, observe que tipo de solvente deve utilizar para a resina que pretende e qual a quantidade que deve colocar para obter a viscosidade desejada.

As dispersões aquosas são polímeros produzidos através de um mecanismo de polimerização por adição, e são constituídos por água, monómeros, tensioactivos, entre outros. Dependendo do tipo de monómeros utilizados, as dispersões irão ter diferentes temperaturas de transição vítreas (T_g) e consequentemente diferentes valores de temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Esta característica é muito importante porque demonstra-nos, ao aplicar um filme, a temperatura mínima a partir do qual este forma um filme uniforme sem apresentar fissuras.

1. Enquadramento teórico e objectivos

O segundo objectivo deste trabalho foi a realização de curvas de coalescência através da análise das dispersões aquosas produzidas pela Resiquímica - Resinas Químicas S.A. Estas curvas permitem-nos observar e analisar a influência que os coalescentes têm na diminuição do TMFF, bem como a compatibilidade dos mesmos nas dispersões em estudo.

Estas curvas, de forma semelhante às curvas de diluição, são muito importantes para o cliente, principalmente para a indústria das tintas, devido ao facto de fornecer informação sobre qual coalescente ou coalescentes têm melhor compatibilidade com as dispersões e qual a quantidade de coalescente necessário para obter TMFF o mais baixo possível.

Foram escolhidos os produtos mais importantes para a Resiquímica – Resinas S.A. e estes foram todos produzidos nesta empresa.

2. Introdução

2.1. Resiquímica

A *Resiquímica - Resinas Químicas, S. A.* foi fundada em 1957, em Lisboa, com o primeiro nome de *Resintela - Resinas Sintéticas Lda.*, adoptando a sua actual denominação em Abril de 1961. A *Socer - Sociedade Central de Resinas*, participava no seu capital com 25 % e foi o grande impulsionador da empresa, com o objectivo de promover um maior valor acrescentado ao produto de base da sua actividade de extracção da resina do pinheiro: a colofónia. Para isso, aliou-se a parceiros internacionais de manifesta competência na área da então inovadora química dos polímeros. A procura de negócios e tecnologias de referência foi o mote seguido ao longo da história da *Resiquímica*, conduzindo naturalmente ao estabelecimento de parcerias internacionais de topo, que se traduziram na diversificação da gama de produtos. Salienta-se a ligação a *Höchst AG*, à data a maior empresa química mundial, que durante mais de 30 anos deteve dois terços do capital da *Resiquímica* [1].

Contrariando a tendência da concentração de negócios, desde 2002 a *Resiquímica* é uma participada a 100% do seu sócio fundador, a *Socer*, grupo familiar actualmente nas suas 3ª e 4ª gerações.

Hoje, passadas cinco décadas, a *Resiquímica* está ciente dos desafios com que a indústria se confronta num mundo globalizado e altamente competitivo, assumindo-se como uma clara aposta para crescer e vencer.

A *Resiquímica* depende essencialmente de dois factores: a satisfação do cliente e o enquadramento social e ambiental. A adequação dos produtos e serviços às necessidades de mercado, encontra-se consolidada de forma visível desde o início da década de 90 através da certificação do Sistema de Gestão da Qualidade da empresa de acordo com a ISO 9001 [1].

A empresa assume desde há muito tempo uma cultura de responsabilidade para com o meio envolvente, com forte investimento na prevenção e controlo dos impactes ambientais. Esta cultura baseia-se em três aspectos principais:

- A *Resiquímica* foi um dos primeiros subscritores da Actuação Responsável em Portugal;
- O seu Sistema de Gestão Ambiental está certificado de acordo com a ISO 14001 desde 2007;
- E detém desde o início de 2008 a Licença Ambiental por um período de 10 anos.

2. Introdução

Actualmente, a Resiquímica tem três modernos laboratórios: laboratório de Controlo e Qualidade (LCQ), o de Assistência Técnica (ATA) e o de Investigação e Desenvolvimento (LID), interagindo de forma muito dinâmica entre si e os vários sectores da empresa, tendo sempre em vista o fornecimento de um serviço concertado aos diversos mercados e estando à inteira disposição do cliente.

Por fim, a empresa considera que o conhecimento é a arma diferenciadora do futuro e portanto tem feito parte de redes de investigação com universidades e empresas, como sejam a RCP (Rede de Competência em Polímeros) e o IDPoR (Investigação e Desenvolvimento em Polímeros de Fontes Renováveis) e colabora activamente com várias universidades na realização de teses de doutoramento/mestrado que potenciam a formação dos alunos e cria oportunidades novas de investigação [2].

2.2. Contextualização histórica e definição de polímero

Os polímeros sempre fizeram parte do quotidiano humano. Há várias décadas que o homem utiliza polímeros naturais como a madeira, a borracha natural, o amido, a seda, entre outros. Além disso, cerca de 18 % do nosso organismo é constituído por proteínas, que são polímeros naturais.



Figura 2.1: Borracha Natural [3].

Mais tarde, apareceram os polímeros sintéticos produzidos pelo homem através de reacções de polimerização de moléculas simples. São exemplos desse tipo de polímeros:

- O polietileno, descoberto em 1933 por 3 investigadores da ICI [4];
- O nylon, descoberto em 1934 por W.H. Carothers [5];
- O PVC, o vidro acrílico, entre outros descobertos na mesma década por Hill e Crawford da ICI [6].

2. Introdução

Em 1920, Hermann Staudinger iniciou o trabalho que provou que os polímeros são constituídos por moléculas em forma de longas cadeias, formadas a partir de moléculas menores, por polimerização [7]. Desde então, o estudo dos polímeros desenvolveu-se rapidamente.

Os polímeros sintéticos são a base da indústria química e os naturais o suporte dos processos biológicos.

Pelas suas propriedades únicas e pela sua versatilidade, os polímeros são utilizados em variadíssimos sectores, como por exemplo nas áreas da construção e das embalagens, indústria automóvel, entre outros.

Os polímeros são compostos orgânicos de elevada massa molecular, formados a partir de unidades estruturais mais pequenas, denominados de monómeros.

A reacção no qual se forma o polímero é denominada de reacção de polimerização e o grau de polimerização do polímero é o número de unidades que se repetem na mesma cadeia, isto é, é o número de moléculas de monómero que se ligam para formar uma única molécula de polímero.

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua origem, ao número e tipo de polímeros que o constituem, em relação à sua estrutura e ao tipo de reacção de polimerização.

Se o polímero que for fabricado for constituído por apenas um tipo de monómero, então o polímero denomina-se de homopolímero. Por sua vez se o polímero é constituído por vários tipos de monómeros estamos na presença de um copolímero, que pode adoptar diferentes sequências. Exemplos destes dois tipos são o poliacetato de vinilo e os poliésteres, respectivamente.



Figura 2.2: Representação de um homopolímero (fig. Esquerda) e de um copolímero (fig. Direita) [8].

Relativamente à sua estrutura, os polímeros podem ser classificados de termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. Os termoplásticos são polímeros que podem ser processados sob aquecimento, apresentando forças de interacção relativamente fracas. Os termoendurecíveis são polímeros que, ao serem submetidos a aquecimento, não sofrem deformação, mantendo a sua forma original. Os elastómeros apresentam uma elasticidade elevada, voltando à sua forma original após a aplicação de uma deformação [8].

2. Introdução

As características mais importantes de um polímero são [9]:

- A massa molar e a sua distribuição;
- O tipo de ramificação (quantidade de sítios reactivos que originaram o crescimento de polímeros sendo esta relacionada com o tipo de monómeros);
- As características térmicas;
- A análise aos grupos terminais e a estabilidade química (muito dependente do tipo de polímero);
- A tacticidade ou estereoregularidade, que determina o grau de cristalinidade do polímero e consequentemente as propriedades térmicas e mecânicas do mesmo.

2.3. Resinas Alquílicas

Desde o início da sua produção, por volta de 1930, que as resinas alquílicas representam um sector importante das resinas sintéticas. A maior vantagem deste tipo de resinas é o facto de aliar as características dos poliésteres (capacidades físicas como retenção de brilho e de resistência à intempérie) às dos óleos (maleabilidade e capacidade de reticulação oxidativa) [10].

As resinas alquílicas são muito semelhantes aos poliésteres devido ao facto de serem formadas a partir da reacção de esterificação entre um ácido e um álcool. As diferenças entre estas e as resinas de poliésteres são ao nível da sua estrutura, visto que nas primeiras utilizam-se vários monómeros, a maioria de origem natural e que apresentam estruturas complexas. Outras diferenças relativamente às resinas de poliésteres é, naturalmente quanto à sua aplicação e também ao mecanismo de cura.

As resinas alquílicas, à semelhança do que acontece com as resinas de poliésteres, são resultado de reacções de esterificação entre um álcool e um ácido. Melhor dizendo, as resinas alquílicas podem ser classificadas como resinas de poliéster modificadas, pela adição de ácidos gordos, como exemplificado na Tabela 2.1. Precisamente por esta particularidade, estes dois tipos de resinas são classificados separadamente devido às características que as distinguem. Por outro lado, também existem resinas alquílicas modificadas [10]. A alteração da estrutura molecular de uma resina alquílica pode ser introduzida pela adição de um quarto tipo de matéria-prima.

2. Introdução

Tabela 2.1: Terminologia utilizada para a classificação das resinas alquídicas adaptada da literatura [11].

Tipos de Monómeros	Terminologia		
Álcoois	Resinas Poliéster	Resinas Alquídicas	Resinas Alquídicas Modificadas
Ácidos			
Ácidos Gordos ou Óleos			
Outros			

As resinas alquídicas são maioritariamente utilizadas no fabrico de produtos para revestimento de superfícies, nomeadamente no fabrico de vernizes e esmaltes [11].

Devido ao facto de estas englobarem uma vasta gama de resinas, podem ser consideradas várias subcategorias contudo, destacam-se duas grandes classificações [11]:

- Quanto ao tipo de óleos utilizados:
 - **Secativas**, quando são formadas a partir de óleos com ácidos gordos com um elevado número de insaturações;
 - **Não secativas**, quando são formadas a partir de óleos com ácidos gordos com um baixo número de insaturações;
- De acordo com a quantidade de óleo usada na formulação da resina, também denominado de comprimento em óleo, as resinas podem ser:
 - Curtas;
 - Médias;
 - Longas.

A quantidade do mesmo pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\text{Comprimento em óleo} = \frac{\text{massa de óleo usado para formar a resina alquídica}}{\text{massa de sólidos da resina}} \times 100$$

Equação 2.1: Cálculo do comprimento em óleo [11].

2. Introdução

Como é possível concluir da equação acima mencionada, um comprimento em óleo menor implica uma menor quantidade de óleo inserida na formulação, e vice-versa. A classificação pode variar ligeiramente, verificando-se essa variação na tabela apresentada de seguida, retirada da literatura.

Tabela 2.2: Classificação das resinas alquídicas, tanto na Europa como na U.S, relativamente ao comprimento em óleo [11].

Comprimento em óleo	Europa	U.S
Resinas alquídicas curtas	<40	<45
Resinas alquídicas médias	40-60	45-55
Resinas alquídicas longas	60-70	55-70
Resinas alquídicas muito longas	>70	>70

Matérias-primas

Em relação às matérias-primas usadas para a formulação deste tipo de resinas, e como foi referido no início deste subcapítulo, podem ser de três grupos de compostos muito diferentes. Esses três grupos serão referenciados já de seguida.

Álcoois

Muitas vezes, neste campo de aplicação, os álcoois são denominados por polióis, ou poliálcoois, por se tratar de moléculas constituídas por vários grupos álcool. Uma das opções válidas é a utilização do glicerol para o fabrico das resinas alquídicas, já que acaba por estar sempre presente em formulações feitas a partir de óleos. Por sua vez, existem outros compostos, economicamente mais rentáveis que podem ser utilizados, tais como o 1,1,1-trimetilolpropano, sendo uma alternativa ao uso do glicerol. Existem outros compostos que diferem entre si nas propriedades que conferem à resina, e por este motivo a escolha do composto incluído na formulação tem que ser ponderada consoante as suas características. O pentaeritritol, com quatro grupos OH por cada molécula é muito usado no caso de o objetivo ser a formação de resinas altamente reticuladas. Para além desta característica, apresenta a vantagem de ser economicamente mais rentável que os outros [11].

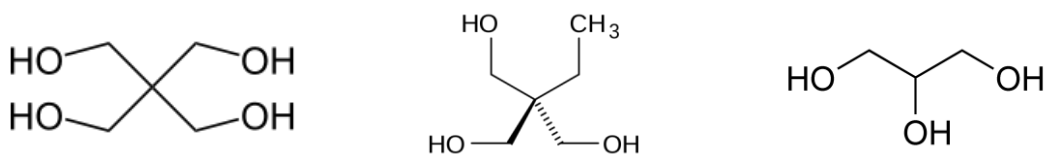


Figura 2.3: da esquerda para direita: pentaeritritol; 1,1,1-trimetilolpropano; glicerol.

Ácidos

Os elementos ácidos podem ser incluídos na produção da resina na sua forma ácida ou sob a forma de anidridos. Estes últimos são preferenciais em alguns casos devido ao facto de formarem polímeros com a mesma composição, no qual têm melhores características ao nível do manuseamento e da polimerização. Para além destas duas características mencionadas, alia-se o facto de apresentarem uma maior estabilidade e também um menor custo. O anidrido ftálico é o composto mais utilizado como fornecedor de grupos ácido neste tipo de formulações.

Apesar de tudo, também se costuma utilizar o ácido isoftálico ou o anidrido trimelítico.

De seguida são apresentadas as estruturas do anidrido ftálico, ácido isoftálico e do anidrido trimelítico [11].

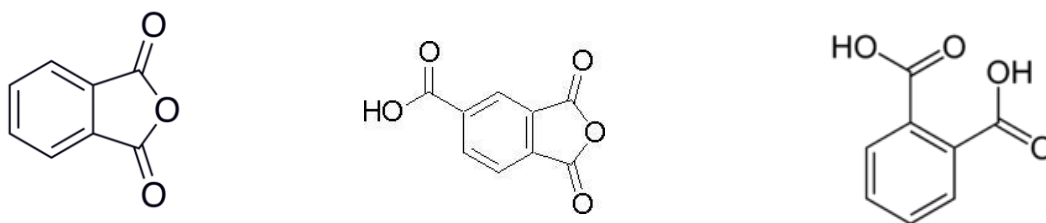


Figura 2.4: Da esquerda para a direita: anidrido ftálico, anidrido trimelítico, ácido isoftálico.

O anidrido ftálico, como já foi referido anteriormente, é o mais utilizado para a formulação das resinas alquídicas. Este apresenta 2 grupos funcionais e devido a esse facto, é possível obter-se um bom balanço nas propriedades das resinas.

O ácido isoftálico, composto também por dois grupos funcionais, apresenta maior utilização nos poliésteres, apesar de ter vindo a ganhar bastante importância na obtenção das resinas alquídicas para finalidades específicas. A utilização deste composto aumenta a dureza do filme e a resistência química do produto.

Por fim, o anidrido trimelítico apresenta três grupos funcionais e assim que o anidrido é aberto, é particularmente útil na formulação de poliésteres e de alquídicas diluíveis em água [12].

Óleos ou ácidos gordos

Uns dos compostos que mais contêm ácidos gordos são os óleos vegetais, no qual o mais comum é o triglicerídeo. Este é uma molécula que se forma a partir da combinação de um glicerol com três ácidos gordos.

Os óleos, à semelhança do que é feito com os produtos acabados, podem ser classificados em duas categorias: secativos e não secativos. Esta classificação é feita tendo

2. Introdução

em conta o índice de iodo. Esta característica está relacionada com o número de ligações duplas, ou seja, com o número de insaturações presentes na mesma [13].

Solventes

Estes últimos, apesar de não serem utilizados no processo de fabrico das resinas alquídicas, são compostos muito importantes na composição das resinas em questão. Após a produção do polímero ou resina, esta é diluída em solventes orgânicos, sendo os mais utilizados o *white spirit*, o xilol e o solvente desaromatizado D40.

O motivo pela qual é adicionado o solvente à resina prende-se pelo facto de este facilitar o transporte da mesma. Estes solventes que são adicionados à resina não são removidos e são inseridos na formulação dos produtos acabados [10].

Devido às restrições ambientais impostas, as indústrias têm reunido esforços no sentido de obterem soluções para um menor uso destes compostos orgânicos nas suas formulações. Isto deve-se ao facto de os solventes utilizados serem considerados de compostos orgânicos voláteis (COV's) e contribuírem para a poluição atmosférica.

O controlo da quantidade de compostos orgânicos voláteis emitidos por uma tinta é dado pela seguinte equação:

$$COV's (kg.m^{-3}) = \rho \times \frac{100 - NVs}{100}$$

Equação 2.2: Cálculo da quantidade de compostos orgânicos voláteis.

Em que:

NVs é a percentagem em peso de conteúdo não volátil;

ρ é a densidade da tinta, expressa em kg/m^3 .

De forma a reduzir as emissões de COV's para a atmosfera e aumentar a segurança dos trabalhadores, foram encontradas várias alternativas, em que se destacam duas delas: resinas alquídicas com alto teor em sólidos e resinas alquídicas à base de água. Estas últimas são muito mais dispendiosas e apresentam um conteúdo em sólido muito baixo [14].

Para além destas duas tecnologias, destacam-se também o revestimento em pó, revestimento em água, revestimento de cura por radiação e sistemas de diluentes reactivos. A tecnologia mais utilizada e a que apresenta mais vantagens em relação às outras são as resinas com alto teor em sólidos devido ao facto de a mudança da tecnologia convencional para esta tecnologia ser muito mais simples que as restantes. O problema nas formulações deste tipo de resinas é arranjar forma de se obter uma baixa viscosidade sem utilizar solventes orgânicos, mas mantendo as propriedades a alto nível. Deve-se evitar obter um peso molecular baixo, visto que este factor leva a propriedades de secagem inferiores [14].

Método de Polimerização das resinas alquídicas

As resinas alquídicas são formadas através do mecanismo de polimerização por condensação, em que a reacção se dá através dos grupos funcionais dos dois reagentes e existe a perda de uma molécula. Existe apenas um caso em que, apesar de a reacção se dar por este mecanismo, não existe perda de nenhuma molécula, verificando-se esse aspecto na reacção de formação de poliuretanos.

As características deste tipo de polimerização são as seguintes:

- A reacção é muito lenta, necessitando de várias horas para se completar;
- Como a reacção é endotérmica, é necessário o fornecimento de energia, que por sua vez origina a que a reacção se dê a temperaturas elevadas;
- Os monómeros presentes na reacção são logo convertidos, e então a concentração dos mesmos é baixa, e por conseguinte a concentração de cadeias em crescimento é alta;
- A linearidade e o grau de ramificação do polímero são controláveis em função da composição e da funcionalidade do monómero [10].

As resinas alquídicas, dentro deste mecanismo de polimerização, são formuladas a partir de uma reacção de esterificação e podem ser feitas de duas maneiras: a primeira a partir de ácidos gordos e a segunda a partir de óleos. As duas formulações são descritas adiante de forma sumária.

A reacção de polimerização destas resinas alquídicas, seja a partir de ácidos gordos ou de óleos, é controlada por dois parâmetros: pelo índice de acidez e pela viscosidade. No início da reacção temos um índice de acidez muito elevado devido aos grupos funcionais dos ácidos, mas há medida que a reacção entre os reagentes ocorre, o índice de acidez vai diminuindo e por sua vez a viscosidade vai aumentando, dando-nos ideia do tamanho médio das cadeias. Quanto maior o tamanho das cadeias, maior será a viscosidade.

Assim que se atingem as especificações pretendidas, é realizado o corte da resina, isto é, processa-se à paragem rápida da reacção, diminuindo a temperatura do reactor, cessando assim a reacção. Caso se prolongue muito a reacção, corre-se o risco de polímero gelificar, ou seja, a viscosidade fica elevadíssima, tornando a resina praticamente sólida.

Produção a partir de ácidos gordos

A produção das resinas alquídicas a partir de ácidos gordos é a mais antiga e a mais directa. A reacção ocorre com a adição de um poliol, de um ácido gordo e de um poliácido. O poliol e o poliácido usualmente utilizados são o glicerol e o anidrido ftálico, respectivamente.

2. Introdução

Este mecanismo resume-se a etapas de esterificação em que os materiais acima mencionados são feitos reagir apenas num único passo. A vantagem neste tipo de formulações é o facto de permitir um maior controlo ao nível do processo, apesar de representar custos mais elevados em relação à formulação a partir dos óleos [15].

De forma a garantir rendimentos razoáveis nestes processos, é necessário haver um sistema de remoção de água do sistema, já que esta é caracterizada pela sua alta reversibilidade. Para evitar isso, a maioria das vezes são adicionados ao sistema compostos de arraste, como o xileno, que por formação de um azeótropo, permite que haja a separação da água da restante mistura reaccional.

Produção a partir de óleos

Esta formulação é normalmente chamado de alcoólise, ou, por outras palavras, é o processo de base em monoglicerídeos. Os óleos são uma fonte, relativamente económica, de ácidos gordos, e em grande parte, de polióis [16].

A formulação das resinas alquídicas através deste mecanismo dá-se em duas etapas (ver figura 2.5):

Na primeira etapa, ocorre a reacção de transesterificação entre o óleo vegetal e o poliálcool, em que o produto desta reacção é denominado de monoglicerídeo. Este composto é constituído por um conjunto de isómeros, mono-, di- e triglicerídeos e ainda pelo glicerol.

Na segunda etapa, ocorre a reacção de esterificação, onde são adicionados os poliácidos para que a polimerização se dê entre o produto da primeira etapa e os poliácidos. A reacção nesta etapa ocorre de forma igual ao método de produção a partir dos ácidos gordos.

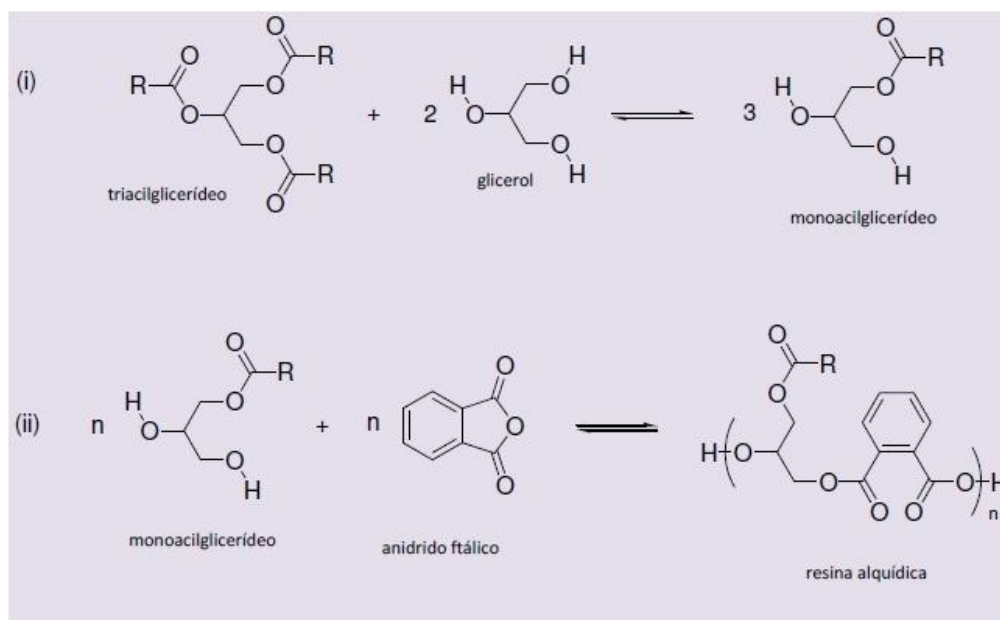


Figura 2.5: Esquema reaccional da obtenção de resinas alquídicas a partir de óleos [17].

2. Introdução

Outro produto que advém de uma reacção de alcoólise é a produção de biodiesel. Na formulação deste produto, apenas ocorre a primeira etapa mencionada na figura 2.5. Também neste processo ocorre a reacção de óleo vegetal com um álcool, mas neste caso, o álcool utilizado é o metanol, visto que com este álcool a reacção ocorre de forma mais eficaz, dando origem ao biodiesel (monoéster) e a glicerol (figura 2.6). Nos últimos tempos, tem-se tentado substituir o metanol por etanol, apesar de este último produzir taxas de reacção mais lentas, mas apresentando características vantajosas a nível ambiental, nomeadamente na sua baixa toxicidade e por se poder produzir este composto a partir da cana do açúcar.

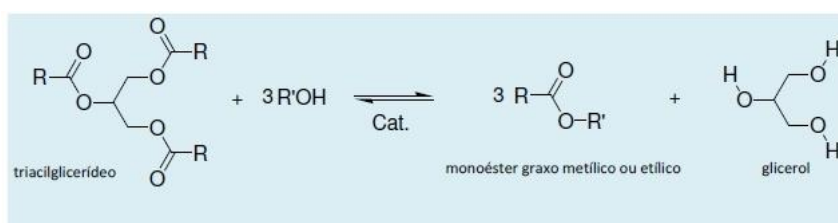


Figura 2.6: Reacção geral de transterificação para a obtenção de biodiesel [17].

Devido ao grande aumento da produção de biodiesel e consequentemente do glicerol, tem-se procurado formas de reutilizar o glicerol, tornando o processo de produção de biodiesel economicamente mais rentável. Para tal o glicerol que é produzido neste processo primeiramente tem que sofrer processos de purificação por se encontrar inapta para a utilização noutras indústrias. Inicialmente sofre um processo de separação de fases por decantação, mas apesar disso não é suficiente para lhe conferir um bom valor comercial. Após vários tratamentos e purificações é que o glicerol obtido da reacção de transesterificação se torna apto a ser utilizado noutras indústrias.

O glicerol, posteriormente a estes tratamentos pode ser utilizado na indústria alimentar, farmacêutica, têxtil, na fabricação de tintas, explosivos, detergentes, na produção de resinas alquídicas, como visto anteriormente e também na fabricação de tabaco por dar mais resistência às fibras [17].

2.4. Dispersões Aquosas

Os polímeros podem encontrar-se em solução ou dispersão. Em relação aos polímeros em solução, as moléculas são rodeadas pelo solvente. Nas dispersões os polímeros estão agregados numa partícula, que é estabilizada pelo colóide protector ou emulsionante.

No primeiro tipo mencionado, a viscosidade depende fortemente do peso molecular do polímero, o que por sua vez não se verifica nas dispersões. Estas últimas, normalmente apresentam um comportamento pseudoplástico que é independente do peso molecular.

Outra diferença entre os polímeros em solução e os polímeros em dispersão é na sua aparência, tendo os polímeros em solução uma aparência transparente, enquanto as dispersões apresentam uma aparência opaca.

2. Introdução

As dispersões aquosas são produzidas a partir de uma reacção de polimerização em dispersão, que se dá num meio que não reage, meio esse, onde tanto o monómero como o polímero são pouco solúveis, ou até mesmo, insolúveis. Devido a esse factor, é necessário existirem outros componentes que dispersem as partículas de monómero e polímero, impedindo assim, que estas se separem da fase líquida. Assim, é assegurada a estabilidade da dispersão aquosa.

As vantagens da polimerização em dispersão são **[18]**:

- A rapidez com que se produzem os polímeros;
- A obtenção de polímeros com pesos moleculares elevados e óptimos rendimentos;
- A obtenção de produtos com baixa viscosidade apesar dos altos pesos moleculares;
- A segurança no manuseamento, devido à baixa toxicidade, visto que o solvente é a água;
- São de fácil aplicação.

As vantagens acima mencionadas permitem que se obtenham produtos mais económicos e mais amigos do ambiente, sendo esta segunda característica muito importante devido ao aumento das restrições ambientais impostas pelas entidades competentes.

Exemplos de polímeros nesta forma são as dispersões acrílicas puras, estireno-acrílicas, vinílicas-acrílicas e vinílicas-butadieno.

De seguida apresentam-se os vários constituintes presentes numa dispersão aquosa.

Água

Como já foi referido anteriormente, nas dispersões aquosas o solvente utilizado é a água, correspondendo a 40-60% do total do produto final. Este componente é também designado por fase contínua, pois é nesta fase que são emulsionadas as partículas de polímero e que se dá a reacção de polimerização. A água também permite a dissolução dos tensioactivos, iniciadores e reguladores de pH, assim como possibilita a dissipação de calor da reacção, visto que esta reacção de polimerização é exotérmica (liberta calor).

A qualidade da água é bastante importante, pois, os ajustes de formulação das dispersões, dependem do tipo de água que se utiliza. A principal característica a considerar numa água a utilizar numa dispersão aquosa é o teor de sais. Quanto maior a concentração dos iões cálcio e magnésio, maior a dureza da água. Se a dureza da água for elevada, esta desactiva as funções dos emulsionantes enquanto que se a dureza for baixa, aumenta a actividade destes, o que se traduzirá numa viscosidade mais elevada. Quanto menor a dureza da mesma, também menor será a quantidade de emulsionante a utilizar na formulação da dispersão aquosa **[18]**.

Monómeros

Juntamente com a água, os monómeros são dos maiores constituintes de dispersões aquosas. Como os polímeros são de adição, os monómeros ligam-se entre si através da ligação dupla existente entre dois átomos de carbono. Para prevenir a polimerização dos monómeros durante a armazenagem, estes são estabilizados com inibidores.

Os monómeros mais utilizados são os ésteres vinílicos (acetato de vinilo (VAM), versatato de vinilo (VeoVa), entre outros), os ésteres do ácido acrílico (acrilato de etilo) e o estireno. Também são utilizados outros monómeros como o ácido acrílico e o ácido metacrílico, mas em pequenas quantidades, contribuindo estes para a estabilidade do produto final.

As características do produto final são dependentes do tipo e da quantidade de monómeros utilizados. Uma das características mais importantes é a dureza do filme que origina, pelo que podem ser divididos em dois grandes grupos [18]:

- Monómeros duros, como acetato de vinilo e o estireno.
- Monómeros macios como o VeoVa e o acrilato de butilo.

Para além dos monómeros considerados principais, podemos ter mais 2 tipos de monómeros [19]:

- Monómeros estabilizadores, que asseguram a estabilização do polímero, uma vez que formam uma esfera hidrofílica em torno da partícula e podem actuar como colóides protectores internos e simultaneamente controlam as características reológicas do mesmo.
- Monómeros reticulantes, em que estes são os principais responsáveis pela optimização de propriedades, como resistência à esfrega húmida, propriedades mecânicas e resistência química.

De forma a obter-se dispersões com boas propriedades, geralmente combinam-se vários tipos de monómeros para esse efeito, mas é necessário verificar a sua compatibilidade porque existem monómeros que não reagem entre si. Um exemplo de monómeros que não reagem entre si são o estireno e acetato de vinilo.

Iniciadores

Os iniciadores são os compostos responsáveis pelo início da reacção de polimerização através da quebra da ligação dupla entre os dois átomos de carbono dos monómeros. Os iniciadores que usualmente se utilizam na indústria contêm uma ligação fraca entre dois

2. Introdução

átomos de oxigénio, sendo exemplos desses compostos os persulfatos, peróxido de hidrogénio, entre outros.

A quebra desta ligação pode dar-se por acção da temperatura, por acção química, ou por acção de radiação UV, que irá formar espécies químicas muito reactivas, usualmente denominados de radicais, que sucessivamente se irão ligar à molécula do monómero mais próximo, dando início à polimerização. Se a quebra da ligação for realizada através de acção química, é adicionado um agente redutor que reage com o iniciador (espécie oxidante), originando as espécies reactivas que reagirão posteriormente com o monómero.

Este mecanismo é usado também para diminuir o teor de monómero livre residual, através da adição de iniciadores no final da polimerização.

A quantidade de iniciador que se coloca a reagir com o monómero, tem que ser rigorosamente controlada, visto ser um factor muito importante para a reacção. Em caso de se adicionar uma quantidade elevada de iniciador, a reacção irá ocorrer de forma demasiado acelerada, e visto ser uma reacção exotérmica, o controlo dessa mesma exotermia tornar-se muito complicada.

Para além disso, uma quantidade elevada de iniciador alterará as características do produto, nomeadamente no diâmetro da partícula, e também irá fazer com que o peso molecular do polímero seja menor. Esta relação do iniciador com o peso molecular do polímero deve-se ao facto de se existir uma quantidade grande de radicais livres no meio reaccional, a taxa de polimerização será maior, mas por sua vez, a quantidade de radicais a competir pelo mesmo monómero será maior, e então as moléculas de monómero disponíveis irão dividir-se entre um maior número de radicais o que consequentemente irá baixar o peso molecular. Essa relação pode ser visto na figura 2.7.

Por sua vez, se a adição do iniciador for em quantidades insuficientes, a reacção não se inicia, havendo assim uma acumulação de monómero que, quando esta efetivamente se desencadeia, tornará o controlo da exotermia praticamente impossível [10,20].

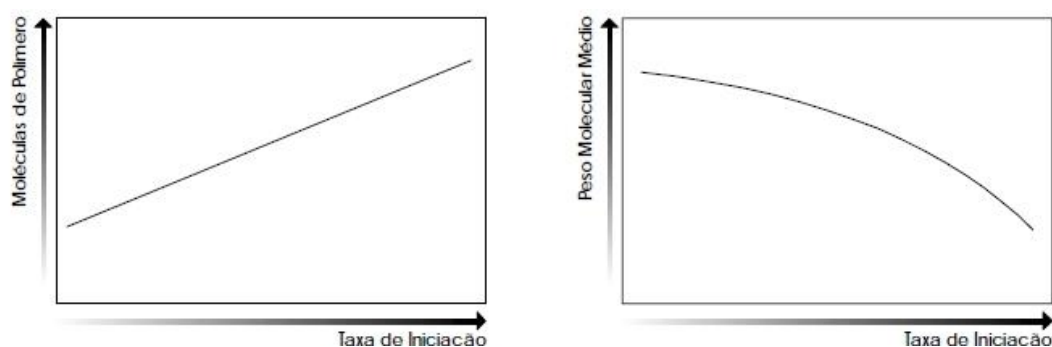


Figura 2.7: Influência da taxa de iniciação no número de moléculas de polímero (à esquerda) e no peso molecular do polímero (à direita) [20].

Emulsionantes e colóides protectores

Como foi referido anteriormente no início deste capítulo, os polímeros são pouco solúveis, ou mesmo insolúveis em água. Portanto, de maneira a garantir que ambos ficam dispersos, é necessário introduzir compostos na formulação da dispersão que sejam compatíveis com as duas fases. Estes compostos são denominados de tensoactivos, que podem ser emulsionantes ou colóides protectores, podendo actuar juntos ou em separado.

Em termos de constituição e propriedades, os emulsionantes e os colóides protectores são muito diferentes.

Os primeiros são constituídos por moléculas com duas partes distintas, como pode ser visto na figura 2.8:

- Uma hidrofóbica, com afinidade para o monómero e para o polímero.
- E uma parte hidrofílica, com afinidade para a água.

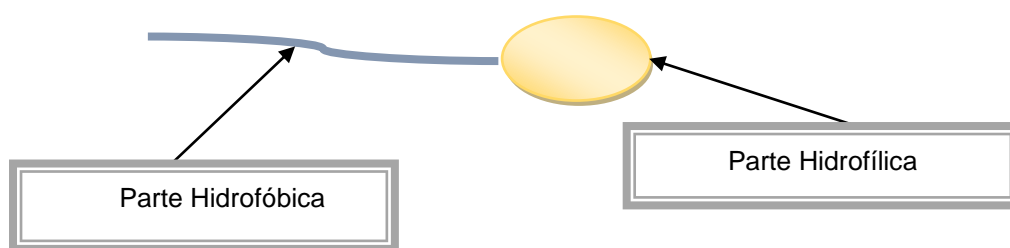


Figura 2.8: Representação de uma molécula de emulsionante.

Os emulsionantes dizem-se aniónicos se a cabeça tem carga negativa, não aniónicos se este não apresentar carga eléctrica e catiónico se a cabeça tiver carga positiva. Os emulsionantes aniónicos são os mais usados e fazem a estabilização das partículas através de um mecanismo de repulsão electrostática. Estes têm como desvantagens o facto de serem instáveis após a adição de electrólitos, terem sensibilidade à água e uma eficácia limitada para teor de sólidos superiores a cerca de 40%. Os emulsionantes não iónicos usam um mecanismo de estabilização estereoquímica para proteger as partículas da coagulação e conferem melhor estabilidade em relação aos electrólitos, à água e a tensões de cisalhamento elevadas. Os emulsionantes catiónicos são pouco utilizados devido ao facto de reagirem com os persulfatos. Por estes motivos é cada vez mais usual utilizar emulsionantes aniónicos e não iónicos, de modo a controlar o tamanho das partículas e conferir maior estabilidade coloidal [21].

Quando os emulsionantes se encontram em solução aquosa, estes formam agregados, denominados por micelas, em que a parte hidrofóbica fica orientada para os monómeros e o polímero e a parte hidrofílica fica em contacto com a água, dando-se a polimerização no interior das micelas. Após o processo de polimerização, as micelas contendo o polímero são designadas de partículas de polímero. Caso as micelas fiquem destruídas, a estabilidade da dispersão fica em risco, podendo acarretar dificuldades ao nível da polimerização, podendo também promover o aparecimento de grumos.

2. Introdução

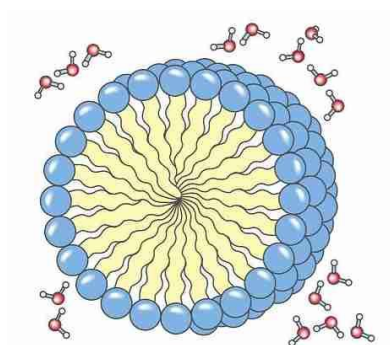


Figura 2.9: Representação de uma micela [22].

Em relação aos colóides protectores, estes são polímeros que têm grupos de átomos com grande afinidade pela água, o que possibilita a sua dissolução. Esta dissolução depende do tipo de polímero e do tamanho da cadeia. O modo de acção dos colóides é diferente da dos emulsionantes visto que os primeiros formam agregados mais complexos entre o polímero que se pretende estabilizar e o colóide protector. Para além de servirem como estabilizadores da emulsão aquosa, os colóides protectores também aumentam a viscosidade do produto final.

Para além dos componentes essenciais para a formulação de uma dispersão aquosa, existem outros tipos de compostos que intervêm na composição das mesmas.

Os **reguladores de pH** são adicionados com a finalidade de ajustar o pH na gama desejada. Os ácidos orgânicos, as bases e os sais funcionam como reguladores do pH da dispersão. Na maioria dos casos, este ajustamento de pH é feito no início e no final do fabrico. Este ajuste no pH tem como finalidade garantir que a polimerização ocorre de forma eficaz.

O acerto de pH no final da polimerização tem como principal finalidade a estabilização da dispersão, impedindo que esta flocule durante a sua armazenagem.

De forma a se obter filmes com maior flexibilidade, necessários para determinadas aplicações, é usual adicionar-se à dispersão um **plastificante**. Este composto é misturado com o polímero com a finalidade de diminuir a dureza da dispersão aquosa. Apesar desta característica, os plastificantes diminuem também a temperatura à qual se forma o filme contínuo de polímero (TMFF), actuando assim como coalescentes.

Os **agentes anti-espuma** têm como objectivo a diminuição da formação de espuma, quer durante o fabrico da dispersão aquosa, quer na aplicação final. A quantidade de anti-espuma a colocar na dispersão não pode ser excedida porque provoca problemas ao nível da aplicação do produto.

Os **conservantes** são adicionados à dispersão aquosa com o intuito de impedir a decomposição do polímero face ao ataque de microrganismos, como os fungos, bactérias ou

2. Introdução

algas. O conservante é escolhido consoante o tipo de ataque mais provável e também tendo em atenção à compatibilidade do mesmo com a dispersão.

As propriedades de aplicação das dispersões aquosas desenvolvem-se no filme. De forma a facilitar o processo de filmificação da dispersão, e posteriormente, da tinta, são adicionados os **coalescentes** que irão fazer com que a temperatura de formação de filme diminua. Esta característica é importante porque tem que se garantir que o filme de produto se forma mesmo em condições adversas, como por exemplo no inverno [10].

Os coalescentes mais utilizados são o *white spirit*, propilenoglicol (MPG), acetato de butildiglicol (ABDG). Estes coalescentes são considerados de COV's, e devido as regras ambientais cada vez mais restritas em relação à utilização deste tipo de compostos, tem-se tentado substituir pelos denominados coalescentes verdes, que por contraste aos outros coalescentes, acarretam menos riscos para o ambiente.

Método de Polimerização das dispersões aquosas

Como referido anteriormente, no processo de formação das dispersões, a polimerização ocorre em pequenas micelas, dispersas em meio aquoso formadas por monómeros, polímero e tensioactivos. Os monómeros utilizados para as dispersões aquosas têm uma ligação dupla entre os dois átomos de carbono, e é a partir da quebra dessa ligação dupla e da formação de duas ligações simples que se dá o crescimento do polímero. A reacção é denominada por reacção de adição.

O processo de polimerização em dispersão dá-se em três fases distintas:

- **Iniciação**, em que há a formação dos radicais livres, que posteriormente transmitem a sua actividade às moléculas do monómero.
- **Propagação**, em que nesta fase as moléculas de monómero vão reagir umas com as outras, formando-se as moléculas de polímero.
- **Terminação**, que é quando já não há monómero livre para reagir e as cadeias do polímero terminam o seu crescimento.

No início, a mistura que se encontra no interior do reactor é constituída pela fase aquosa, onde se encontram as micelas do emulsionante, que têm solubilizada uma pequena parte do monómero. Ao adicionar-se as moléculas de iniciador, estas vão quebrar-se para formar radicais livres, que por sua vez são espécies activas, ligando-se assim às moléculas do monómero e dando-se início à polimerização.

2. Introdução

Esta fase pode ser observada pelo aumento da temperatura inicial. Após a fase anteriormente descrita, dá-se início à propagação, em que as cadeias do polímero começam a crescer dentro das partículas que já se formaram através da adição do monómero livre. Como as cadeias de polímero se encontram envolvidas no emulsionante, estas apresentam bastante estabilidade. Por fim, quando há pouco ou já não existe mais nenhum monómero livre para reagir inicia-se a fase da terminação, em que há um cessamento do crescimento das cadeias do polímero. As adições finais são realizadas após esta última fase.

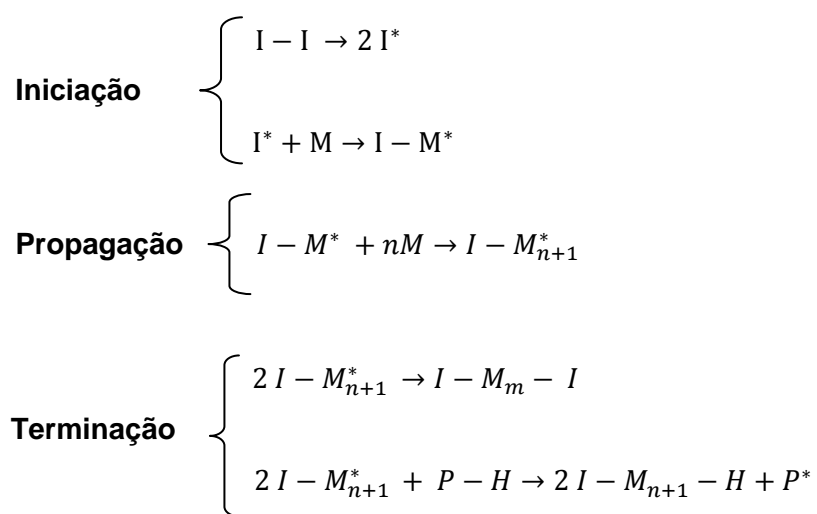


Figura 2.10: Esquema reaccional de uma polimerização de adição.

Em que:

- **I** – iniciador;
- **M** – monómero;
- **P** – agente de transferência de cadeia.

Este tipo de polimerização apresenta algumas vantagens tais como [10]:

- O processo de polimerização é bastante rápido;
- Os polímeros que se obtêm apresentam pesos moleculares elevados;
- A temperatura é bastante fácil de se controlar;
- Em termos de manuseamento, é bastante seguro e é de baixa toxicidade devido à utilização da água como solvente;
- Em relação à sua utilização, é bastante fácil visto que, para a maioria das aplicações as dispersões são utilizadas tal e qual.

2. Introdução

As principais diferenças entre a polimerização por adição e a de condensação são apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Diferenças nos dois métodos de polimerização.

Polimerização	Condensação	Adição
Mecanismo	Sempre igual	Reacção em 3 passos
Reacção	Endotérmica	Exotérmica
Temperatura (°C)	200-250	65-90
Duração da reacção (h)	Cerca de 14	Cerca de 6

3. Materiais e Metodologia Experimental

Neste capítulo serão descritos, de forma sumária, os materiais e os métodos utilizados para o estudo das curvas de coalescência e das curvas de diluição dos polímeros. Em relação ao primeiro ponto, as curvas de coalescência foram realizadas utilizando dispersões aquosas das seguintes famílias:

- Homopolímeros VAM;
- Copolímeros de VAM/Veova;
- Copolímero de Estireno/Acrílico;
- Copolímero de Acrílico Puro.

Nas curvas de diluição, os materiais utilizados foram as resinas alquídicas, em que estas resinas eram constituídas por diferentes monómeros, tendo propriedades totalmente diferentes entre eles.

Os polímeros utilizados foram produzidos na Resiquímica S.A, tendo sido analisados oito dispersões aquosas, cada uma com a adição de oito coalescentes diferentes, e dentro de cada coalescente, em diferentes quantidades, de forma a observar-se qual o efeito de cada um dos coalescentes na temperatura mínima de formação de filme (TMFF).

Em relação às resinas alquídicas, foram analisadas sete resinas, em que o objectivo foi observar o efeito da adição de diferentes quantidades de solventes na viscosidade das mesmas. Os solventes adicionados em cada resina foram iguais aos solventes utilizados na formulação do produto final.

Para a realização deste trabalho foram utilizados vários métodos para a construção das curvas de diluição e das curvas de coalescência, sendo os mesmos especificados em seguida.

3.1. Resíduo Sólido

O resíduo sólido ou o teor em resíduo sólido é a quantidade de resina que fica após a amostra ter sido sujeita a condições de ensaio específicas, nomeadamente o tempo e a temperatura.

Ao efectuar-se a medição deste parâmetro também podemos estar a controlar de certa forma a reacção de polimerização, visto que um resíduo sólido baixo pode indicar-nos que a polimerização foi deficiente, isto é, existe na resina uma quantidade de monómero por reagir.

O método de análise em questão segue a norma de qualidade ISO 3251:2003. O resíduo sólido das resinas alquídicas foi calculado pesando-se cerca de 2,0 g de amostra, sendo feita essa pesagem em cápsulas de metal, previamente secas numa estufa, entre 120

3. Materiais e Metodologia Experimental

°C e 150 °C, durante pelo menos 4 horas, sendo mantidas posteriormente num exsiccador com sílica gel antes de serem utilizadas.

Durante a pesagem da amostra, é necessário ter o cuidado na distribuição das mesmas na cápsula, fazendo com que esta distribuição seja a mais uniforme possível. De seguida colocam-se as cápsulas na estufa de 125 °C, permanecendo na mesma durante 1 hora.

Ao fim desse tempo, retiram-se as cápsulas da estufa e deixam-se arrefecer o tempo suficiente até que atingem a temperatura ambiente. Por último as amostras são pesadas, e o valor do resíduo sólido é dado pela equação 3.1.

$$\text{Resíduo Sólido} = \frac{B - A}{E} \times 100$$

Equação 3.1: Cálculo do resíduo sólido de uma resina.

Em que:

- A: é o peso em gramas da cápsula de metal vazia;
- B: é o peso, em gramas, da cápsula de metal com o resíduo;
- E: é o peso, em gramas, da amostra.

É de salientar que a medição desta característica é feita em triplicado e que o valor do resíduo sólido final é a média das três medições. Os valores têm que ser concordantes entre si, e só podem diferir até 1%. Caso não se verifique essa concordância entre as três medições, escolhem-se dois que estejam em acordo e realiza-se a média dos mesmos. No pior dos cenários, em que nenhum dos valores está concordante, tem que se repetir o ensaio.

3.2. Viscosidade Gardner

A viscosidade Gardner é um tipo de viscosidade cinemática, em que a sua quantificação é feita através de um método comparativo. A metodologia utilizada é baseada na norma de qualidade ASTM 1545:1998. O procedimento deste método baseia-se na comparação da viscosidade da resina que queremos analisar com as viscosidades que se encontram em tubos Gardner padrão, de valores conhecidos, como pode ser visto na figura 3.1.

Esses tubos padrão estão identificados com letras, nomeadamente de A₄ a Z₇, o que correspondem a 0,0620 e 388 respectivamente. A unidade em que se mede este tipo de viscosidade é em Stokes. A conversão para Poise pode ser efectuada através da multiplicação

3. Materiais e Metodologia Experimental

do valor em Stokes pela densidade da resina. Por fim, os tubos padrão e os da amostra têm que estar no banho de 25°C a termostatizar antes de se efectuar a medição da viscosidade. O tempo de termostatização depende da viscosidade da amostra, mas em média o tempo utilizado para uma boa termostatização foi entre 45 minutos a 1 hora.



Figura 3.1: Medição da viscosidade Gardner de uma resina alquídica.

3.3. Viscosidade Brookfield

A viscosidade Brookfield é determinada através da medição do seu valor num viscosímetro de Brookfield. Este viscosímetro é adequado para a determinação da viscosidade dinâmica de líquidos, sendo aplicável até valores de viscosidade da ordem dos 60000 mPa.s. Este método segue a norma de qualidade ISO 2555:1989.

A resistência exercida pelo fluido na haste do viscosímetro provoca um torque que é indicado no medidor. Esse valor de torque está relacionado com o tipo de haste e com a velocidade utilizada. É de salientar que o valor do torque não deve ser abaixo dos 45 % e nunca superior a 90 %.

Foram colocadas cerca de 400 a 500 gramas de amostra num copo de 600 ml, sendo posteriormente colocadas num banho de 23 °C, durante 2 horas a termostatizar e só ao fim desse tempo é que foi medida a viscosidade. Esses valores foram registados e serviram como base para a formulação das curvas de diluição.

Os três pontos mencionados anteriormente irão servir para o estudo das curvas de diluição das resinas alquídicas, que irá ser mencionado de seguida.

3.4. Curva de diluição

Este método permite determinar a viscosidade de uma amostra com diferentes teores em resíduos sólidos através da diluição da resina com o solvente adequado. Como referido anteriormente, foram utilizados diferentes solventes para a diluição do teor em sólidos. O resultado é um gráfico referente aos valores obtidos de teor em resíduos sólidos reais (%) e as respectivas viscosidades, tanto em mPa.s como em Stokes.

Um dos parâmetros controlados na diluição destas resinas foi a compatibilidade dos solventes com as resinas utilizadas no estudo, tendo-se tido o cuidado de verificar sempre em cada diluição o aspecto da mesma.

3.5. Temperatura mínima de formação de filme (TMFF) e curvas de coalescência

A formação de um filme de uma dispersão aquosa de polímero é fortemente dependente da temperatura de secagem. A temperatura mínima de formação de filme (TMFF) é a temperatura necessária para que ocorra filmificação das partículas do polímero de uma dispersão aquosa, formando assim um filme contínuo, isento de fissuras e de opacidade variável.

Esta característica depende de dois factores muito importantes. O primeiro factor é a composição monomérica da dispersão, isto é, a proporção entre monómeros macios e monómeros duros. O segundo factor a considerar é a quantidade de coalescente presente na dispersão aquosa. O processo de filmificação de uma dispersão aquosa é representado na figura 3.2.

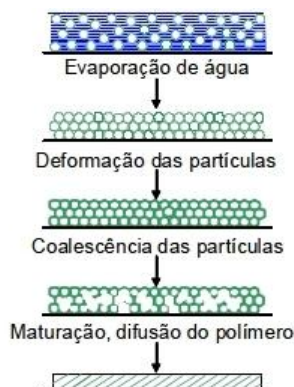


Figura 3.2: Processo de filmificação de polímeros numa dispersão aquosa [23].

3. Materiais e Metodologia Experimental

Este método de medição da temperatura mínima de filmificação segue a norma de qualidade ISO 2115:1996. O valor obtido serve de referência na realização das curvas de coalescência, curvas essas, que revelam o perfil comportamental da dispersão aquosa com a adição de diferentes coalescentes, em diferentes quantidades.

De forma a retirar-se o valor do TMFF, expresso em °C, é aplicado um filme da amostra que queremos analisar, previamente preparada com o coalescente que queremos adicionar à dispersão. Dependendo do intervalo de TMFF que a amostra tem, e para tal é necessário consultar a ficha de especificação do produto em causa, assim se escolhe o *range* de temperaturas a que a placa terá que estar. É aconselhável que o intervalo de TMFF que o produto tem esteja a meio do *range* que se irá utilizar.

O filme é aplicado num aparelho Rhopoint Bar 60, igual ao da figura 3.3, sendo este aplicado da zona mais quente para a zona mais fria do aparelho. Esta aplicação é feita sob uma folha de alumínio, que cobre a placa metálica do aparelho. Para dispersões aquosas pouco viscosas, utiliza-se um aplicador de 150 µm e para dispersões muito viscosas utiliza-se um aplicador de 200 µm. Quanto menor for o valor do TMFF da amostra, maior será o tempo necessário para que o filme esteja completamente seco.



Figura 3.3: Filmógrafo Rhopoint Bar 60.

Quando o filme está totalmente seco, verifica-se onde é que o filme formou fissuras (deve cobrir cerca de 90% da largura do filme), e lê-se o valor do TMFF directamente no aparelho.

A cada uma das dispersões analisadas foram adicionadas várias percentagens de coalescente, respectivamente 1, 3 e 5%. A quantidade de dispersão utilizada para a preparação das soluções foi de 50 gramas e foi a partir dessa quantidade, que se calculou as gramas necessárias de coalescente para se obter as diferentes concentrações.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo iremos apresentar e discutir os resultados experimentais obtidos para as gamas de dispersões aquosas e para as resinas de base solvente de maior interesse. Essencialmente este capítulo será dividido em duas partes, a primeira com as curvas de diluição, feitas utilizando as resinas de base solvente, e a segunda com as curvas de coalescência, realizadas com as dispersões aquosas.

Para a realização das curvas de diluição, foram estudadas 7 resinas que irão ser designadas com as letras de A - G e os solventes utilizados serão apresentados com numeração de 1 a 8.

Como mencionado no capítulo 3 (materiais e metodologia experimental), as resinas em estudo foram colocadas em copos de 600 ml, procedendo-se à diluição das mesmas com os respectivos solventes. Aquando da adição do solvente, de forma a homogeneizar a solução, agitou-se a solução com uma vareta de vidro durante 5 a 10 min até se deixar de ver veios na resina, indicando-nos que a solução está bem homogeneizada. Posteriormente realizou-se o teor em sólidos. Antes de ser medida a viscosidade, a resina necessita de ser termostatizada, efectuando-se essa termostatização num banho de 23 °C durante 2 horas, para posteriormente se medir a viscosidade Brookfield. Para a medição da viscosidade Gardner, uma parte da amostra foi colocada num tubo Gardner, termostatizando-se num banho de 25 °C durante 45 minutos.

4.1. Curvas de Diluição

Resina A com adição do solvente 1

Da análise da figura 4.1, é possível verificar que o decaimento da viscosidade é dado de forma gradual, com a adição do solvente mencionado. Este solvente é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos. Uma das características deste tipo de compostos é apresentarem uma boa estabilidade e um bom poder de solvência para compostos apolares até pouco polares [24].

O solvente em causa é apolar, bem como o óleo usado, o que faz com que o solvente 1 dilua a resina muito bem devido às características mencionadas acima, causando a diminuição progressiva da viscosidade, tal e qual como se pode visualizar através da figura.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

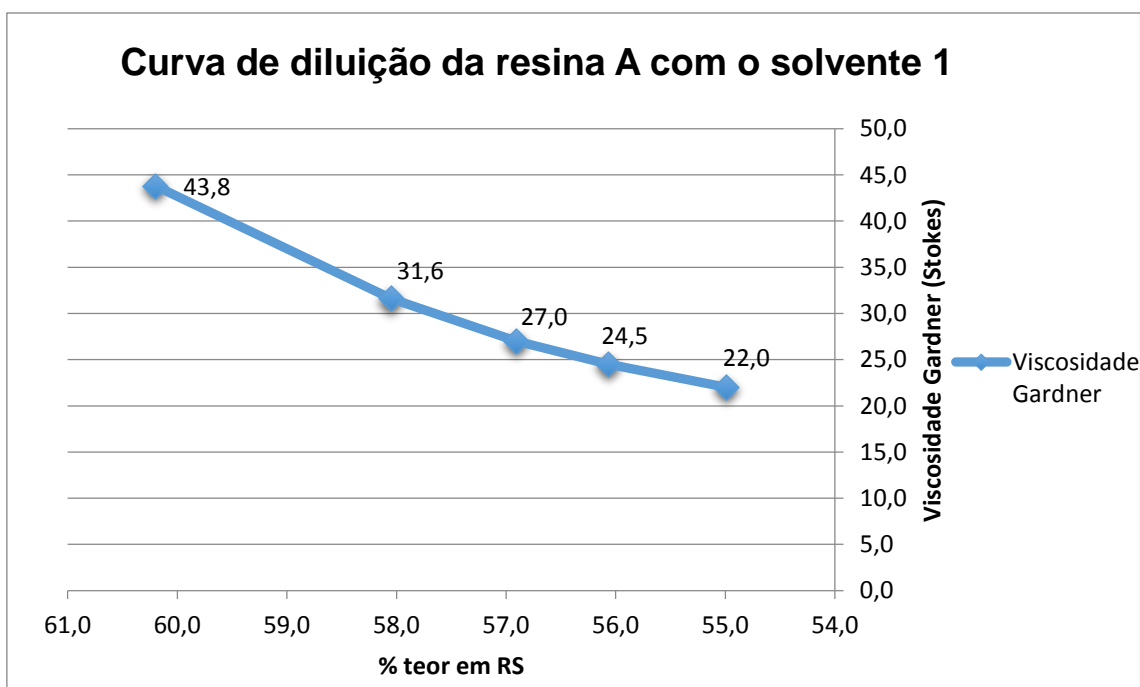


Figura 4.1: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 1.

Resina B com adição do solvente 2

Na resina B, e através da análise da figura 4.2, é possível observar que o comportamento da viscosidade da resina face à adição do solvente em questão é muito semelhante à resina A. Esta semelhança deve-se ao facto de ambas as resinas conterem uma formulação muito semelhante apenas havendo diferenças no teor em sólidos e o solvente no qual a resina é diluída.

O solvente 2 pertence à família dos hidrocarbonetos, mais concretamente dos alifáticos, que como mencionado no ponto anterior, apresentam um bom poder de solvência para compostos apolares a pouco polares. Apesar de não ser totalmente perceptível à primeira vista, consegue-se visualizar a queda da viscosidade nesta resina, com este solvente, que é ligeiramente maior do que na resina A com o solvente 1. Este resultado deve-se às características dos solventes em causa.

Para uma melhor visualização, é apresentado de seguida o gráfico das curvas de diluição das duas resinas (figura 4.3).

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

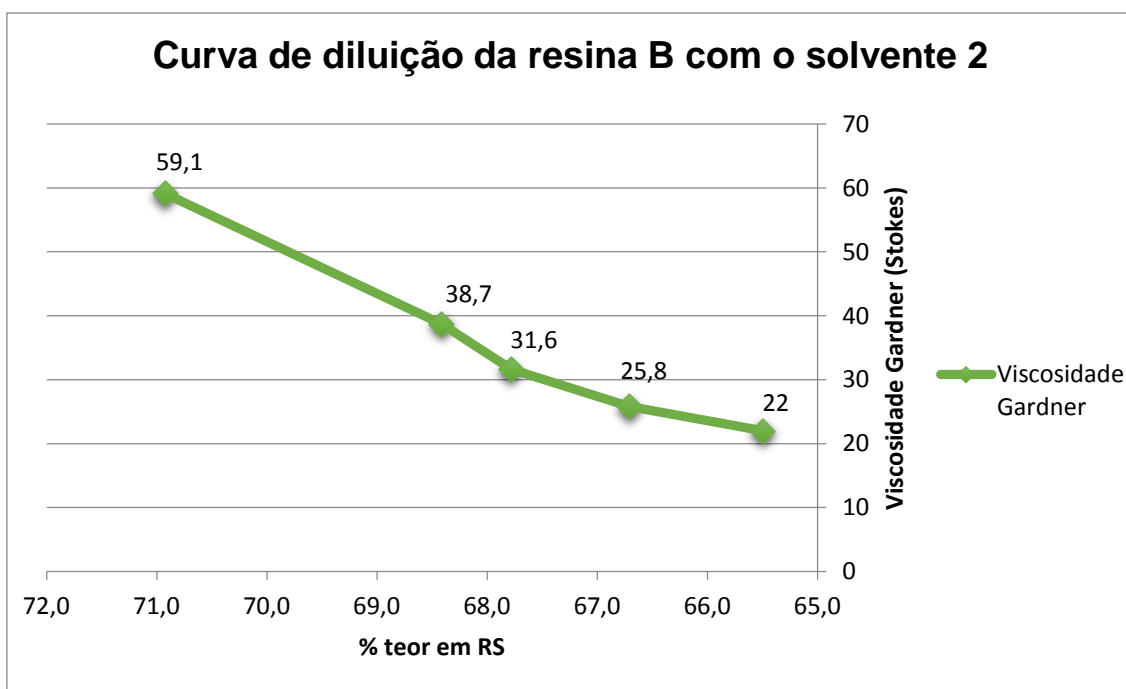


Figura 4.2: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 2.

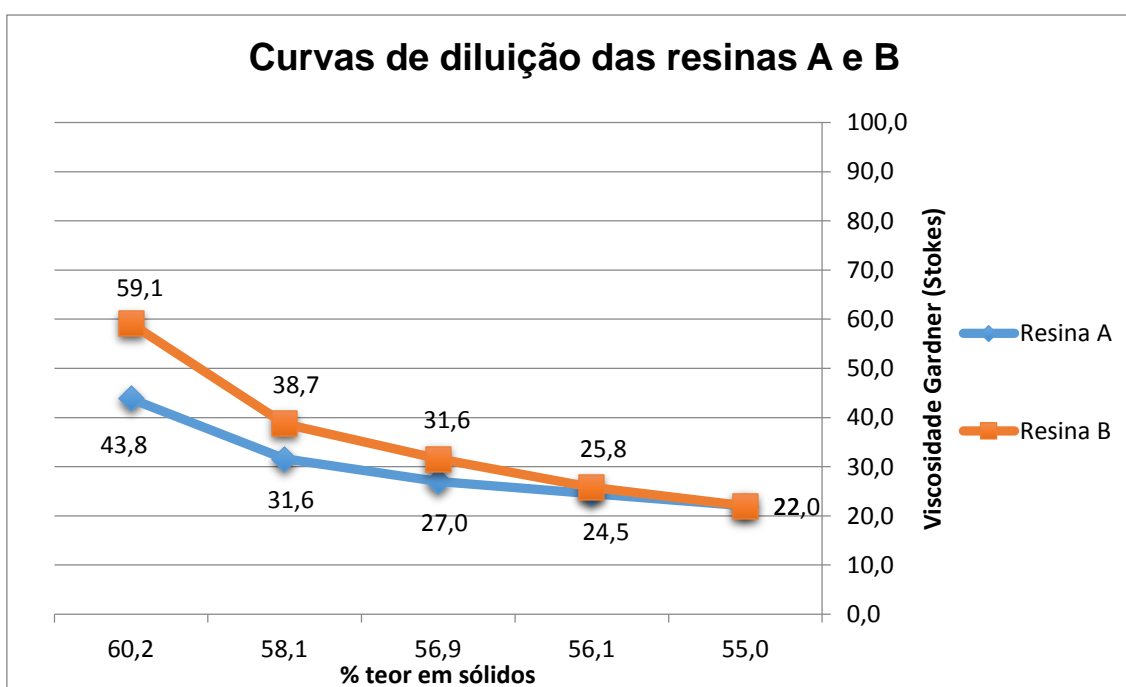


Figura 4.3: Comportamento da viscosidade da resina A e B com os solventes 1 e 2.

Como referido anteriormente, ambos os solventes são uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, mas que contêm ambos uma pequena parte de hidrocarbonetos aromáticos na sua constituição. A percentagem destes hidrocarbonetos no solvente 2 pode chegar até aos 25% (w/w), enquanto que no solvente 1 a percentagem é de apenas 2% (w/w) no máximo.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

O poder de solvência dos hidrocarbonetos aromáticos é superior ao dos hidrocarbonetos alifáticos, o que por sua vez origina a queda mais acentuada da viscosidade nesta resina do que na resina A.

Resina C com adição do solvente 1

Para este tipo de resina alquídica, a formulação da mesma é totalmente diferente das apresentadas anteriormente, apenas coincidindo na utilização do solvente utilizado para a diluição da resina. Como tal, e observando o gráfico, o comportamento da viscosidade face à diluição é totalmente diferente das anteriores resinas.

Analisando a figura 4.4, concluímos que a partir da diminuição de 3% do teor em sólidos, a queda da viscosidade face à diminuição do teor em sólidos é muito menos acentuada, quase constante.

Isto indica-nos que a partir daquele ponto, o efeito do solvente na viscosidade é bastante reduzido, não se verificando alterações significativas no decaimento da viscosidade.

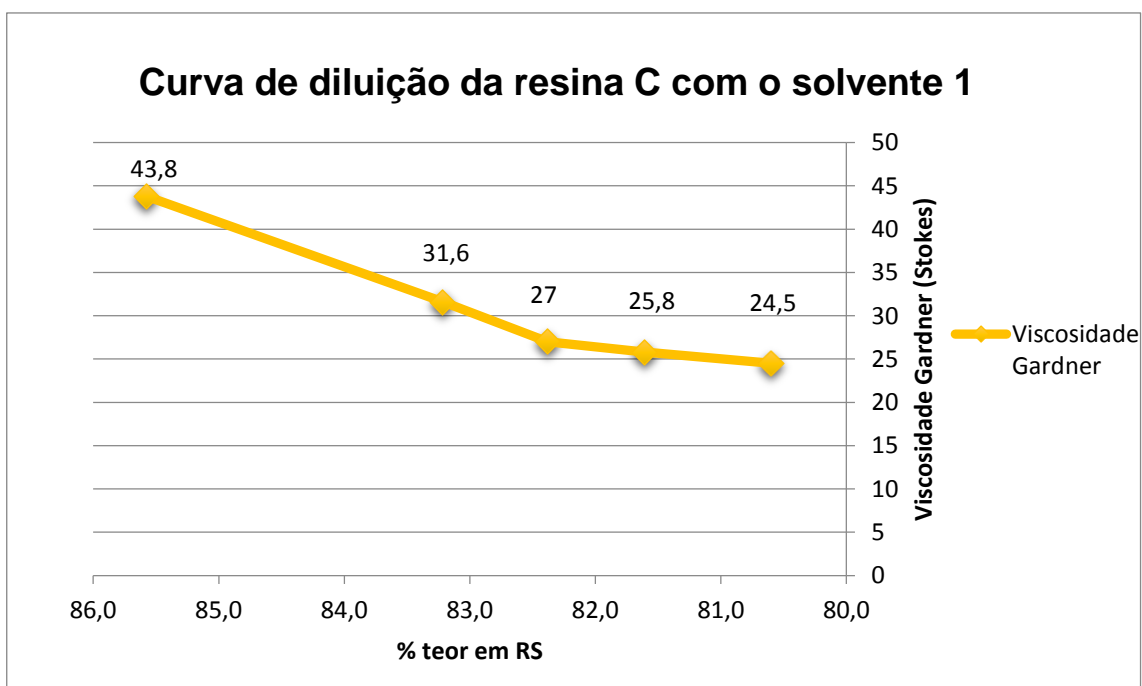


Figura 4.4: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 1.

Resina D com adição do solvente 3 e 4

A resina apresentada neste subcapítulo tem uma formulação diferente das resinas apresentadas anteriormente devido ao facto desta resina conter na sua constituição dois solventes diferentes e não apenas um como nas anteriores. Neste caso os dois solventes utilizados são de duas famílias diferentes, uma pertencendo à família das cetonas e o outro à

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

família dos hidrocarbonetos aromáticos, correspondendo ao solvente 3 e 4, respetivamente. O gráfico da respetiva curva de diluição é apresentado na figura 4.5.

É possível observar da análise da figura 4.5 que a combinação desses dois solventes causa uma queda abrupta na viscosidade da resina. Pela razão de termos 2 solventes na formulação da resina, foi necessário proceder-se à adição individual dos mesmos na resina alquídica de forma a perceber-se qual dos solventes originava a queda abrupta na viscosidade.

Para tal, começou-se por adicionar apenas o solvente 4, que como referido anteriormente, pertence à família dos hidrocarbonetos aromáticos, obtendo-se a curva de diluição apresentada na figura 4.7.

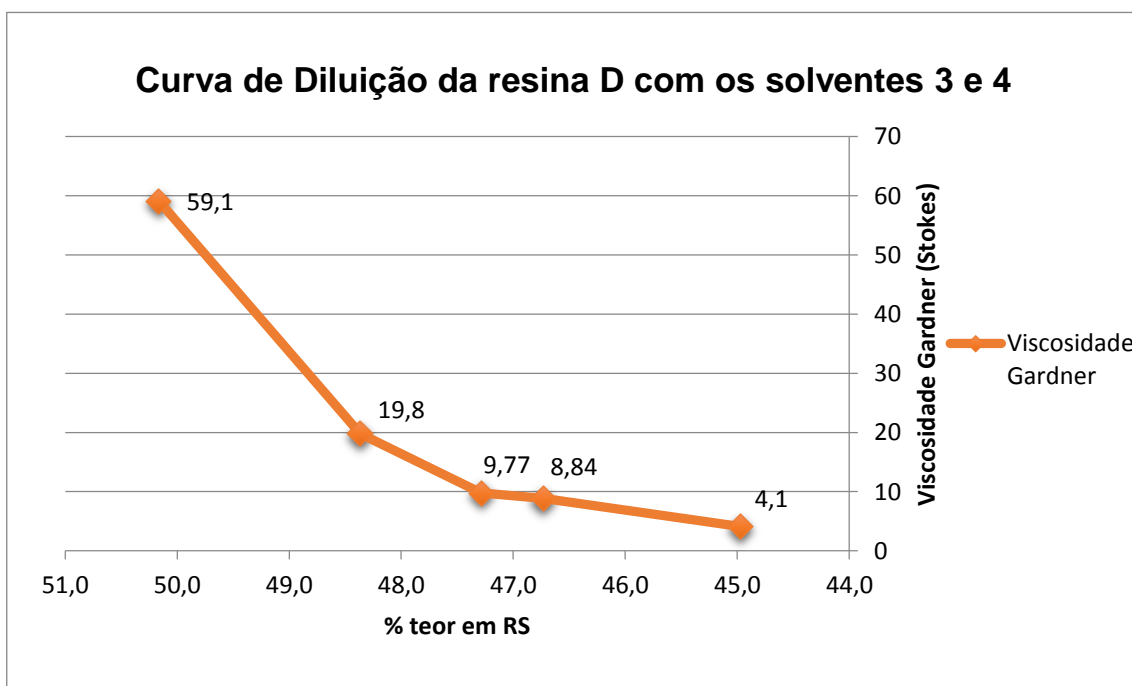


Figura 4.5: Comportamento da viscosidade com a adição dos solventes 3 e 4.

Analisando a figura 4.7, verifica-se que a adição do solvente 4 tem pouco efeito no decaimento da viscosidade, apesar de este solvente ser um hidrocarboneto aromático e ter um bom poder de solvência para a maioria das resinas alquídicas. Normalmente, estes tipos de compostos são utilizados em misturas com outros compostos para facilitar a diluição da resina [24], como é possível comprovar mais à frente pela curva de diluição obtida com a adição do solvente 3.

De forma a verificar que o efeito inicialmente observado no decaimento da viscosidade da resina alquídica D era do solvente 3 procedeu-se à realização da curva de diluição, apresentada na figura 4.6.

Verifica-se, através da análise da figura 4.6, que o solvente 3 é o solvente que afecta mais a viscosidade da resina, fazendo decair a viscosidade de 59,1 Stokes para 8,2 Stokes, mantendo-se a partir da diluição 3 uma diminuição da viscosidade muito ligeira.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Esta diminuição abrupta da viscosidade deve-se ao facto deste último solvente pertencer à família das cetonas, isto é, o grupo funcional carbonilo presente nestes compostos têm um momento dipolar elevado, com uma elevada tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio com o polímero. Como o solvente em questão é uma cetona com uma cadeia de carbonos longa, o poder de solvência da mesma é muito mais eficaz em compostos menos polares ou apolares do que em compostos polares. As cetonas apresentam também um poder de solvência maior que os hidrocarbonetos aromáticos [24], facto que é demonstrado e confirmado pelas curvas de diluição apresentadas na página seguinte.

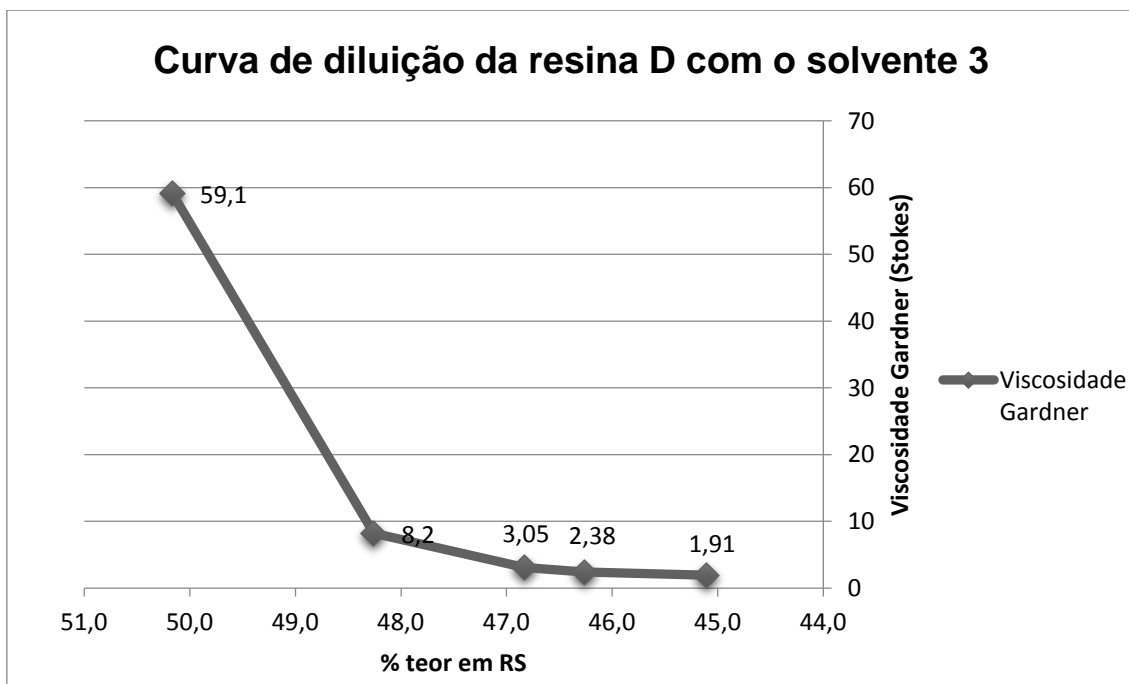


Figura 4.7: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 3.

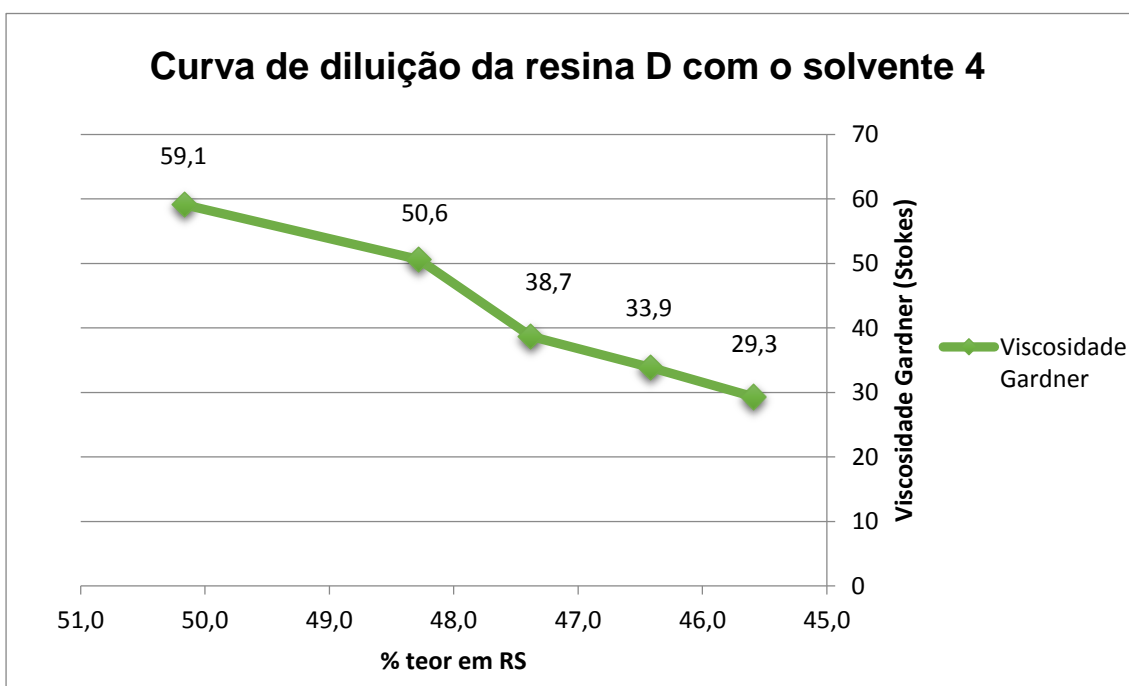


Figura 4.6: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 4.

Resina E com adição do solvente 1

A resina E é uma resina com um comprimento de óleo longo (60-70%), diluído no mesmo solvente que as resinas A e C. Como realizado nos outros subcapítulos, apresenta-se a curva de diluição para esta resina na figura 4.8.

Da análise da figura 4.8, vemos que o comportamento que a viscosidade tem à medida que o teor em sólidos diminui é semelhante às resinas A e C, exceptuando na 3ª e 4ª diluição em que a viscosidade observada é igual. Não é suposto a viscosidade permanecer igual aquando de uma diluição visto que estamos a adicionar mais solvente à resina. O expectável seria diminuir para valores compreendidos entre 20,9 e 15,2 Stokes, mas visto que a viscosidade Gardner é medida de forma visual, é mais susceptível a erros de leitura.

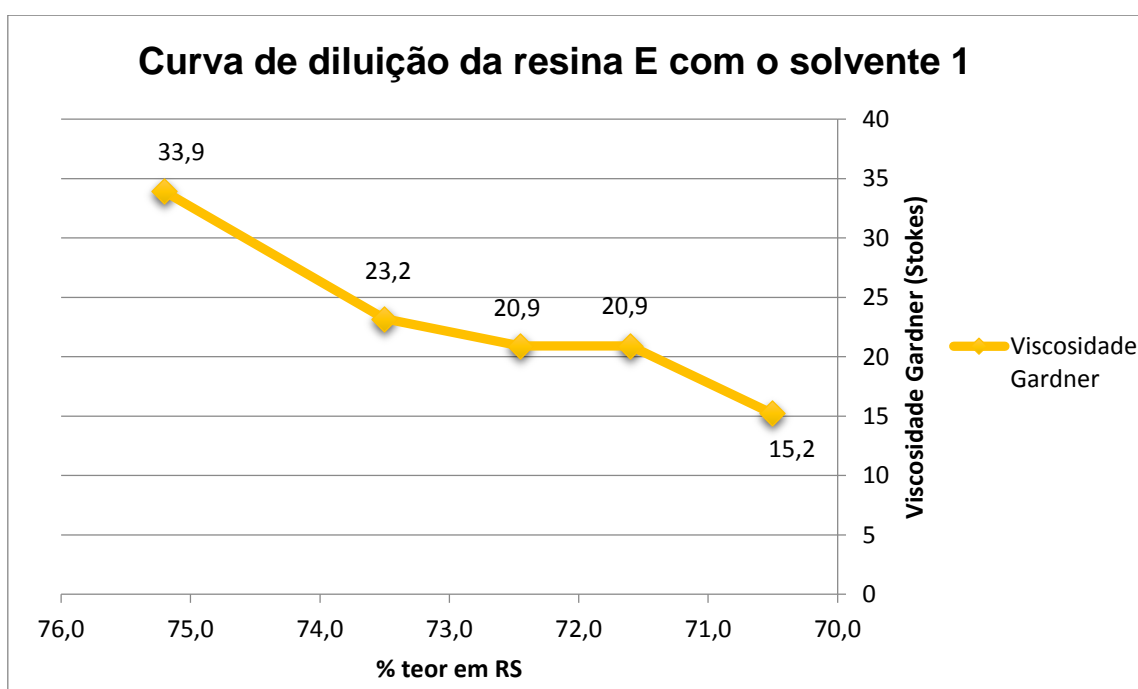


Figura 4.8: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 1.

De forma a aprofundar um bocadinho mais o efeito do solvente na viscosidade desta resina, procedeu-se à diluição e respectiva curva de diluição utilizando solventes de outras famílias.

A escolha caiu na resina E porque este produto é um dos mais comercializados pela empresa e como tal decidiu-se utilizar vários solventes de forma a estudar de forma mais aprofundada os efeitos que os mesmos podem ter na viscosidade da resina.

Resina E com adição do solvente 2

Analisando a ficha técnica da resina E, verificou-se que o solvente 2 apresentava uma compatibilidade total com a resina em questão. Após a diluição, obteve-se a seguinte curva de diluição.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

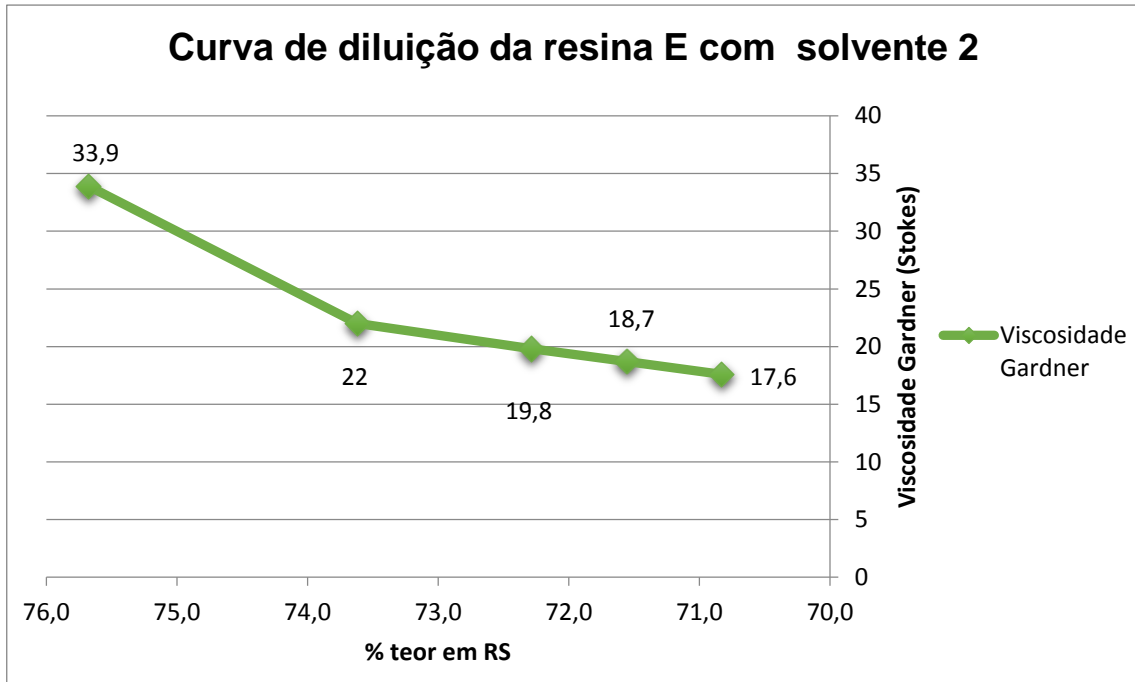


Figura 4.9: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 2.

De forma a facilitar a análise entre a diluição com o solvente 1 e o solvente 2, sobrepuaram-se as duas curvas, que são apresentadas no gráfico 4.10.

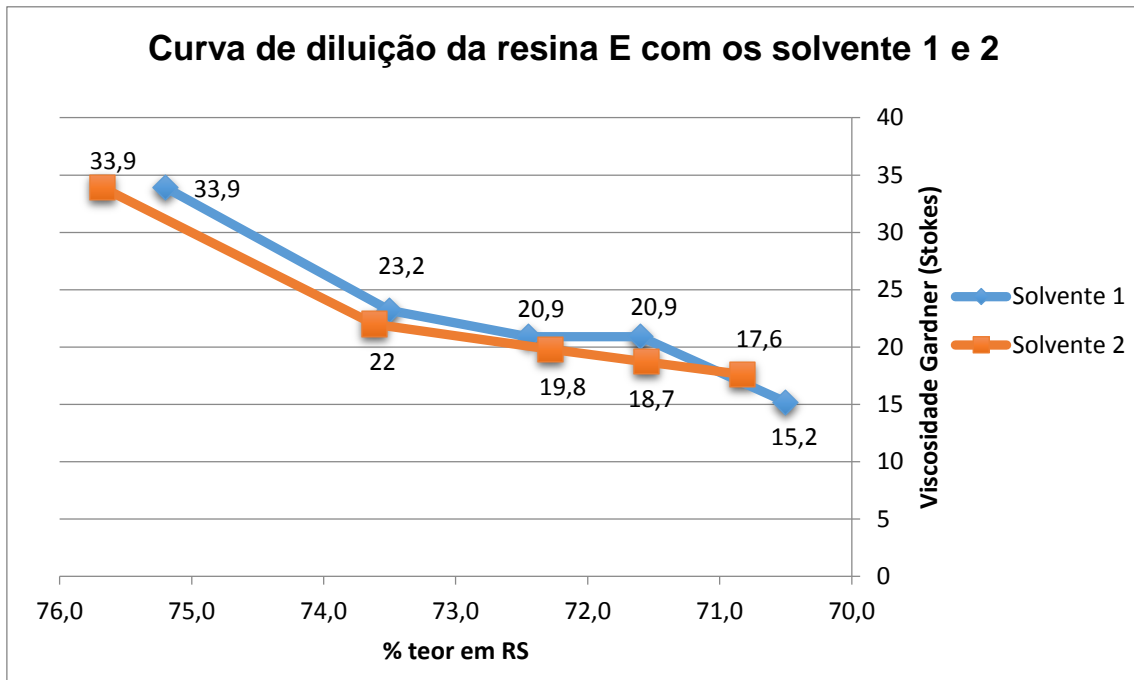


Figura 4.10: Comportamento das viscosidades com adição dos solventes 1 e 2.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Após a análise da figura anterior, é possível constatar que a diferença no decaimento da viscosidade utilizando o solvente 1 ou o solvente 2 é muito ligeiro, verificando-se que o solvente 2 dilui melhor a resina E do que o solvente 1, exceptuando na diluição a 5%, em que se verifica que o solvente 1 baixa ligeiramente mais a viscosidade que o solvente 2. Este comportamento dos dois solventes em questão, deve-se ao facto de ambos serem uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e diferirem entre si apenas na quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, presentes na sua constituição. Como referido em subcapítulos anteriores, o solvente 1 apresenta no máximo 2% (w/w) de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que o solvente 2 apresenta até 25% (w/w) dos mesmos. Como o poder de solvência dos hidrocarbonetos aromáticos é maior do que a dos hidrocarbonetos alifáticos, a viscosidade decai ligeiramente mais quando se adiciona o solvente 2 do que com o solvente 1, facto que é comprovado pelas curvas de diluição acima demonstradas.

Resina E com adição do solvente 5

O solvente 5 faz parte da família dos hidrocarbonetos aromáticos e foi utilizado com o intuito de verificar se este solvente iria fazer subir a viscosidade da resina, em vez de descê-la, tendo um comportamento semelhante ao dos hidrogéis. Verificou-se ao longo das sucessivas diluições que não existia incompatibilidade com a resina, visto que esta não apresentou turvação. Em termos visuais, a única alteração observada foi a resina ter ficado com uma cor amarelada mais claro do que a resina original, o que é normal uma vez que a resina se encontra mais diluída.

Se compararmos a curva de diluição com a adição do solvente 5 (figura 4.11) e as restantes duas curvas com a adição dos solventes 1 e 2 (figura 4.8 e figura 4.9), verificamos que a queda da viscosidade à medida que o teor em sólidos diminuía é muito mais acentuada. Como já explicado em subcapítulos anteriores, os hidrocarbonetos aromáticos têm um poder de solvência maior que os hidrocarbonetos alifáticos, bem como os primeiros conseguem diluir uma gama de resinas muito maior que os alifáticos.

Do ponto de vista do cliente, este solvente seria bastante indicado para ser utilizado visto que apenas com uma diminuição de 2% do teor em sólidos, e portanto, menor quantidade de solvente utilizado, obtém-se uma diminuição mais acentuada da viscosidade do que no solvente 1 e 2. Do ponto de vista de saúde, o solvente utilizado não deve ser colocado pelo cliente na formulação da sua tinta devido aos efeitos cancerígenos que este provoca, tendo nomeadamente ao longo dos anos vindo a ser substituído por outros hidrocarbonetos aromáticos com elevado ponto de ebulição, mas que não contêm os potenciais perigos para a saúde humana.

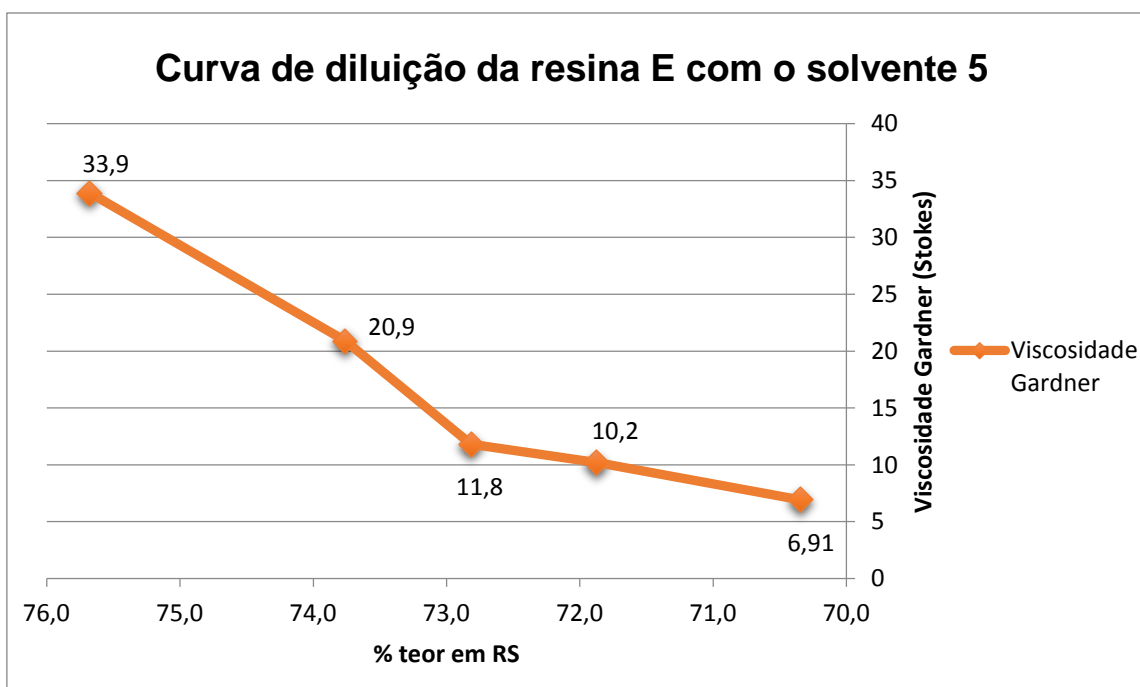


Figura 4.11: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 5.

Resina E com adição do solvente 6

O solvente utilizado nesta diluição é um éster com 6 carbonos, em que o poder de solvência destes compostos é influenciado pelo comprimento da cadeia do álcool que lhe dá origem. Estes compostos têm um momento dipolar semelhante à família das cetonas, e têm a tendência de formar pontes de hidrogénio, apresentando um bom poder de solvência para a maioria das resinas. Como é possível verificar pela figura 4.12, aquando da diluição de 2% do teor em sólidos a viscosidade cai de 33,9 Stokes para 16,4 Stokes. Isto significa que o solvente 6, com apenas pequenas quantidades consegue diminuir cerca de 17,5 Stokes a viscosidade da resina, à semelhança com o que acontece com a resina D e a sua diluição com o solvente 3, em que como mencionado anteriormente, o solvente pertence à família das cetonas.

Do ponto de vista do cliente, se tiver que escolher entre o solvente 3 e 6, é preferível o solvente 6 porque este solvente apresenta uma queda da viscosidade mais gradual, sendo mais fácil para o cliente controlar o valor da viscosidade pretendida.

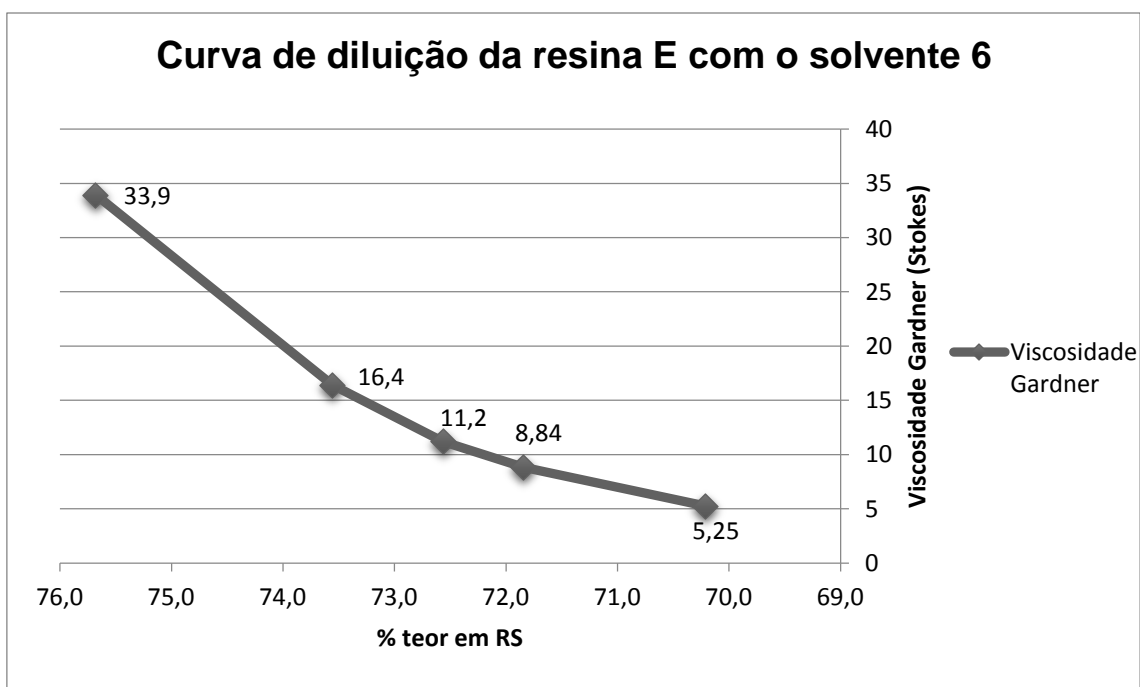


Figura 4.12: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 6.

Resina E com adição do solvente 7

Após uma análise da ficha técnica da resina E, verificou-se que o solvente 7 apenas era compatível com a resina em questão de forma parcial. Da mesma forma que se procedeu à análise do aspecto das outras resinas para ver se não existia turvação da mesma, nesta resina e devido também à natureza do solvente em questão, também se procedeu à verificação da existência ou não de turvação da resina em estudo. Verificou-se que o solvente 7 é compatível até a uma diminuição de 5% no teor em resíduos sólidos, sem que a resina apresente turvação.

Este solvente é um álcool, e devido ao grupo funcional hidroxilo que estes compostos contêm, apresentam um momento dipolar elevado e uma alta tendência para formar ligações por pontes de hidrogénio. O poder de solvência destes compostos é influenciado pela razão entre a massa do grupo polar hidroxilo e o grupo orgânico não polar. Há medida que o comprimento da cadeia aumenta, o poder de solvência para resinas polares diminui, aumentando o poder de solvência para resinas apolares. Sendo esta resina apolar e o solvente em questão ter 4 carbonos, justifica-se a diminuição apresentada pela curva de diluição da figura 4.13.

De forma a se visualizar melhor a resina E com as diferentes diluições, apresenta-se a figura 4.14 com as diferentes curvas de diluição.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

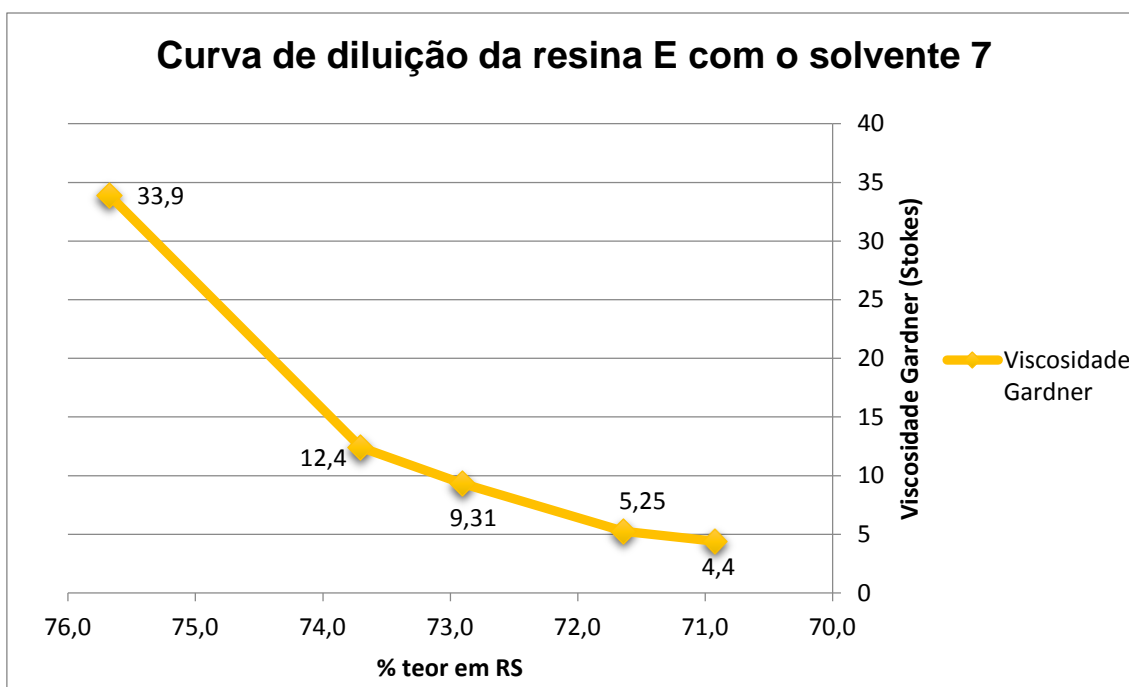


Figura 4.13: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 7.

Pela figura 4.14, é possível ter uma melhor percepção do efeito de cada um dos solventes na resina E. Percebe-se que os solventes 1 e 2, pertencentes à família dos hidrocarbonetos têm um comportamento semelhante, mas têm um poder de solvência muito menor que os restantes solventes.

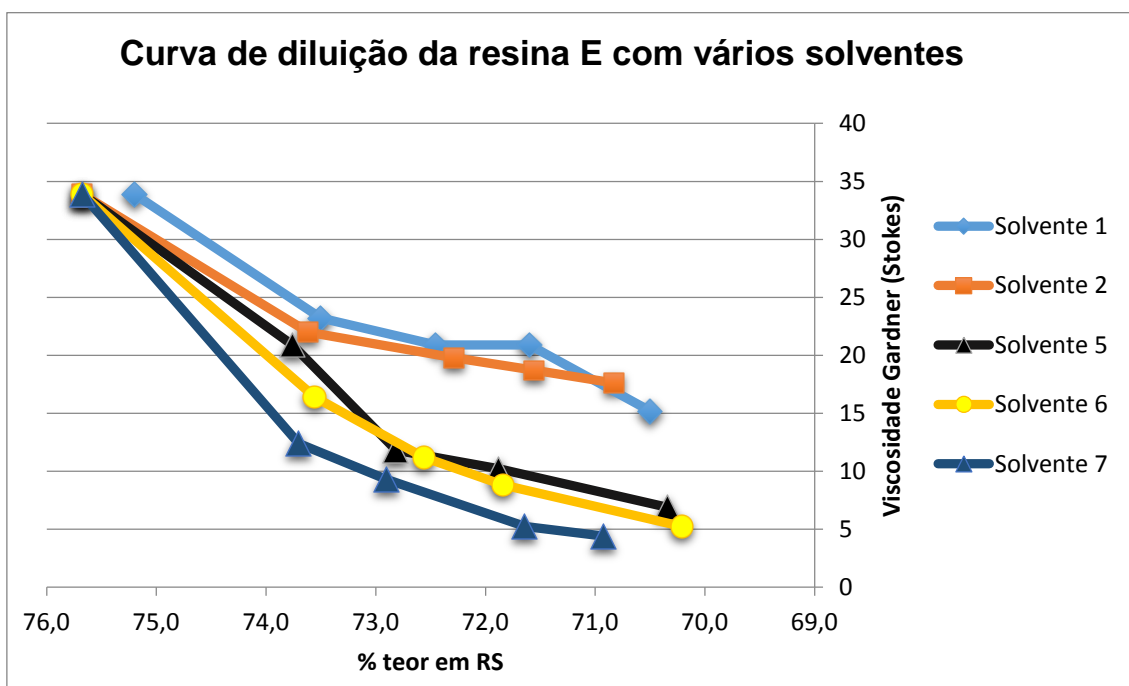


Figura 4.14: Comportamento da viscosidade com os diferentes solventes.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Tendo em vista o cliente, que irá utilizar esta resina para a formulação de esmaltes e vernizes, os melhores solventes a utilizar são os solventes 6 e 7, visto que são aqueles que fazem diminuir mais a viscosidade da resina, mantendo um teor de sólidos elevado.

Resina F com adição do solvente 8

Esta resina é ligeiramente diferente das outras, visto que as anteriores apenas utilizam um óleo ou a conjugação de um óleo com um ácido gordo, a resina F utiliza 3 óleos diferentes e é utilizada na formulação de esmaltes industriais. Após as sucessivas diluições, obtivemos a curva de diluição da figura 4.15.

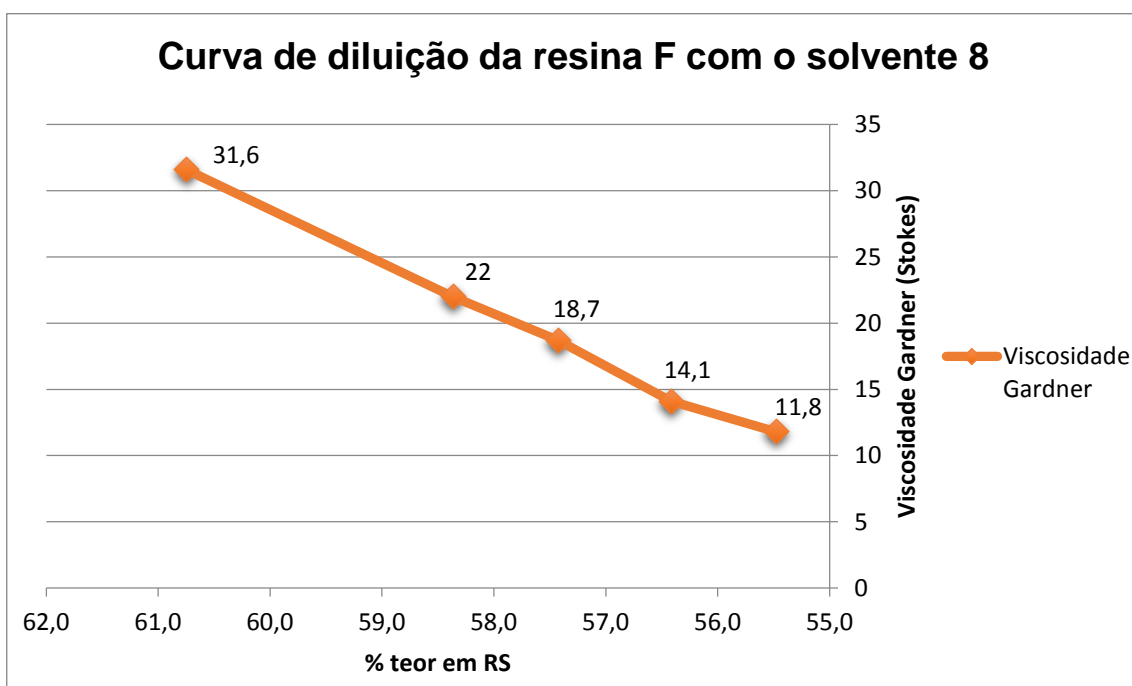


Figura 4.15: Comportamento da viscosidade com adição do solvente 8

O solvente utilizado é um hidrocarboneto aromático com elevado ponto de ebulição, e como é possível observar pelo gráfico, a viscosidade cai de forma gradual, quase linearmente, o que nos indica que o solvente tem um bom poder de solvência, mas não tão acentuado como os solventes das famílias das cetonas ou dos álcoois. Para o cliente, a diluição com este solvente é bastante boa porque se o cliente pretender diluir a resina apenas em 2 ou 3% do teor de sólido, mas manter a viscosidade não muito baixo do valor original, é o solvente indicado. Por outro lado, visto que o cliente irá utilizar a resina na formulação das suas tintas, não é muito aconselhável que o teor em sólidos seja demasiado baixo, visto que depois na aplicação da tinta esta irá ficar demasiado aguada, mas por outro lado, a viscosidade também não poderá ser demasiado elevada para que a aplicação da tinta seja possível.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Para o uso desta resina com este solvente, o cliente deverá arranjar um equilíbrio entre o teor em sólido que pretende e a viscosidade que necessita para que a sua tinta seja aplicável.

Resina G com adição do solvente 8

Após a análise da curva de diluição da figura 4.16, podemos concluir que o solvente 8 dilui da mesma forma tanto esta resina como a resina F, apesar de serem duas resinas com formulações diferentes, apenas coincidindo num dos óleos utilizados. O decaimento da viscosidade é feito de forma gradual e como mencionado anteriormente para a resina F, o cliente deverá efectuar a sua diluição de forma a manter o teor em sólidos que pretende e a viscosidade que necessita para que os seus produtos sejam aplicáveis.

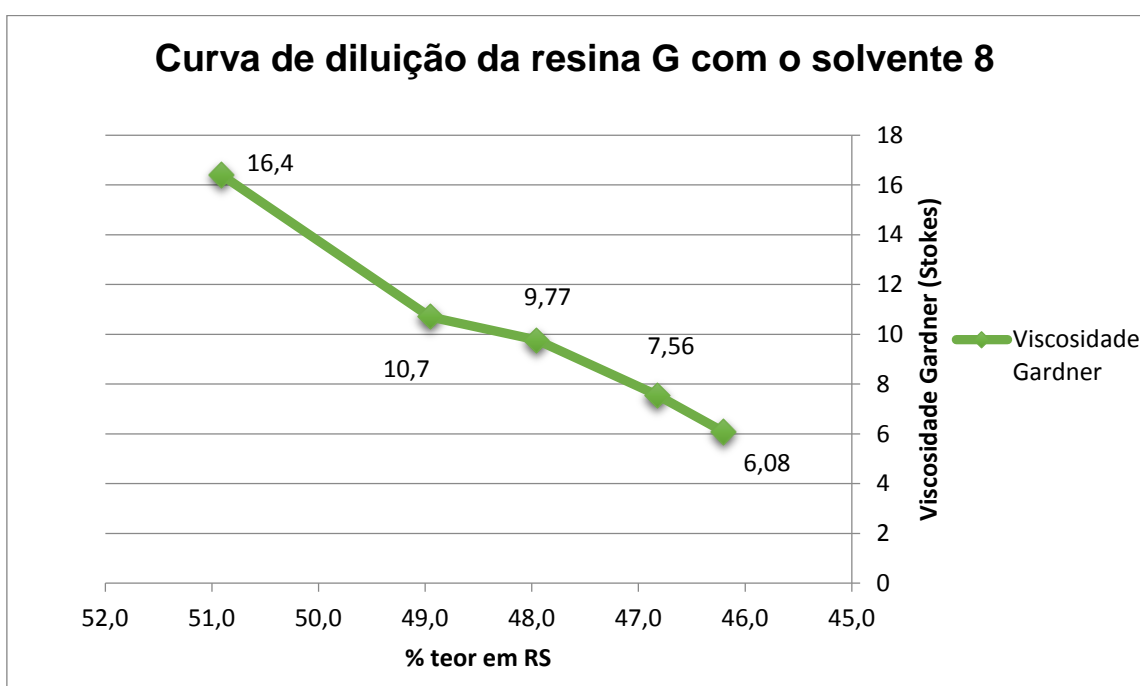


Figura 4.16: Comportamento da viscosidade com a adição do solvente 8.

4.2. Curvas de Coalescência

Nesta segunda parte deste capítulo, irão ser apresentadas as curvas de coalescência de 8 dispersões aquosas, agrupadas em 4 famílias:

- Homopolímero Vina;
- Copolímero de Vina/Veova;
- Copolímero Estireno/Acrílicos;
- Copolímero de Acrílicos Puros.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Como mencionado no capítulo dos materiais e metodologias, os filmes foram aplicados num aparelho Rhopoint Bar 60, tendo-se aplicado sempre da zona mais quente para a zona mais fria do aparelho. Dependendo da viscosidade das dispersões, utilizou-se um aplicador diferente. Para dispersões pouco viscosas utilizou-se um aplicador de 150 μm e para dispersões muito viscosas utilizou-se um aplicador de 200 μm . A leitura do valor do TMFF é retirado quando o filme está totalmente seco e na zona onde o filme formou fissuras.

A quantidade de dispersão utilizada na preparação das misturas foi de 50 gramas e a partir daí calculou-se as quantidades necessárias de coalescente para fazer as percentagens de 1,3 e 5%.

Para uma melhor visualização do comportamento de cada coalescente adicionado com as dispersões, procedeu-se à realização de uma tabela, que poderá ser visualizada nas páginas seguintes. É de salientar que os coalescentes F,G e H são denominados de coalescentes verdes, vistos que segundo as normas ambientais, não são considerados compostos orgânicos voláteis, acarretando menores riscos ambientais.

Como é possível observar na tabela 4.1, os coalescentes que não apresentam nenhuma incompatibilidade com as dispersões em questão são os coalescentes A, B e F. Dentro dos coalescentes com alguma incompatibilidade, nomeadamente C,G,H, é de destacar o coalescente C, apenas mostrando incompatibilidade com as dispersões de copolímeros acrílicas puras. O coalescente que apresenta pior comportamento com todas as dispersões em causa é o coalescente D sendo parcialmente ou mesmo totalmente incompatível com todas as dispersões. O coalescente E apresenta uma boa compatibilidade com todas as dispersões, exceptuando as dispersões da família Vina/Veova, no qual este coalescente, aquando da sua adição na dispersão, destabilizava a emulsão aquosa, inviabilizando a formação do filme ou a leitura do TMFF.

A incompatibilidade do coalescente D deve-se ao carácter quase hidrofóbico do mesmo, cerca de 1,5 mg/L, o que faz com que a coalescência das partículas de polímero se torne mais difícil, impedindo que o filme formado seja coeso, e em alguns casos impossibilite a leitura do valor do TMFF no aparelho.

O coalescente E apenas apresenta incompatibilidade com as dispersões da família Vina/Veova. Inicialmente pensou-se que o motivo dessa incompatibilidade seria o sistema de estabilização da própria dispersão. De forma a validar esta hipótese, utilizou-se uma outra dispersão que era exatamente igual à dispersão 2, em que apenas diferia num aspeto: um dos monómeros usados. Nesta dispersão, em vez de conter Veova, continha monómeros acrílicos. Após a adição do coalescente em questão, a emulsão permaneceu intacta, não se verificando nenhuma incompatibilidade. Concluiu-se que o problema seria do monómero Veova, visto que este composto não reage bem com ácidos. Sendo o coalescente em causa um glicol éter, este

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

apresenta um grupo funcional hidroxilo em que o seu momento dipolar faz com que este seja bastante ácido e também torna essa zona muito reativa.

Em relação ao coalescente C, estes apresenta uma incompatibilidade apenas nas dispersões acrílicas puras porque estas não apresentam um emulsionante não iônico como as restantes dispersões aquosas. Como apresentam apenas um emulsionante aniônico, este apresenta um grupo carregado negativamente, reagindo com o coalescente e destabilizando a emulsão.

Para além da tabela 4.1, apresenta-se na tabela 4.2 a análise do efeito que os coalescentes têm na diminuição do TMFF em cada uma das dispersões em estudo.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 4.1: Compatibilidade das dispersões após a adição dos diferentes coalescentes

Dispersões Aquosas		Coalescentes							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Homopolímero Vina	Dispersão 1	😊	😊	😊	😐	😊	😊	😐	😐
Copolímero Vina/Veova	Dispersão 2	😊	😊	😊	😞	😞	😊	😊	😊
	Dispersão 3	😊	😊	😊	😞	😞	😊	😊	😊
	Dispersão 4	😊	😊	😊	😞	😞	😊	😐	😐
Copolímero Estireno/Acrílicas	Dispersão 5	😊	😊	😊	😐	😊	😊	😊	😊
	Dispersão 6	😊	😊	😊	😐	😊	😊	😊	😊
Copolímero Acrílicas Puras	Dispersão 7	😊	😊	😞	😐	😊	😊	😐	😐
	Dispersão 8	😊	😊	😐	😞	😊	😊	😐	😐

Legenda da tabela:

😊 - Totalmente compatível

😞 - Incompatível

😐 - Parcialmente compatível

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 4.2: Efeito dos coalescentes na diminuição do TMFF

Dispersões Aquosas		Coalescentes							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Homopolímero de Vina	1080	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓	↓ ↓
Copolímero de Vina/Veova	7215	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	-	-	↓ ↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓
	7241	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	-	-	↓ ↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓
	7252	↓	↓ ↓	↓ ↓ ↓	-	-	↓ ↓ ↓	↓	↓
Copolímero Estireno/Acrílicas	7602	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓
	7648	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓	↓ ↓ ↓	↓	↓ ↓
Copolímero de Acrílicas Puras	7776	↓	↓ ↓ ↓	-	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	↓	↓ ↓
	7778	↓	↓ ↓ ↓	-	-	↓ ↓ ↓	↓ ↓	↓	↓ ↓ ↓

Legenda da tabela:

↓ - Diminuição ligeira do TMFF

↓ ↓ - Diminuição acentuada do TMFF

- - Incompatibilidade com a dispersão.

↓ ↓ ↓ - Diminuição muito acentuada do TMFF

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

De seguida serão apresentadas as curvas de coalescência para cada uma das dispersões mencionadas anteriormente.

Dispersão 1 (Homopolímero Vina)

Pela análise da curva de coalescência (figura 4.17), é possível observar que os coalescentes que melhor baixam o TMFF são os coalescentes B,C, E e F. Dentro destes coalescentes, o B, C e E são os mais eficazes porque apenas com 1% de coalescente adicionado, baixa o valor do TMFF de 12,8 °C para valores abaixo de 0 °C, mantendo o filme coeso e sem incompatibilidades. O coalescente F também é bastante eficaz, apesar de precisar de concentrações maiores para conseguir fazer o mesmo efeito. Os coalescentes G e H, dois dos três coalescentes denominados “verdes”, apresentam ligeira incompatibilidade com a dispersão, sendo visível aquando da aplicação do filme, em que há a formação de “olhos” e com imensas fissuras. Apesar disso, os valores foram retirados e este comportamento da dispersão face ao coalescente pode dever-se ao facto de ambos os coalescentes apresentarem uma solubilidade em água muito pequena, cerca de 1,53 mg/L para o coalescente G e 15 mg/L para o coalescente H.

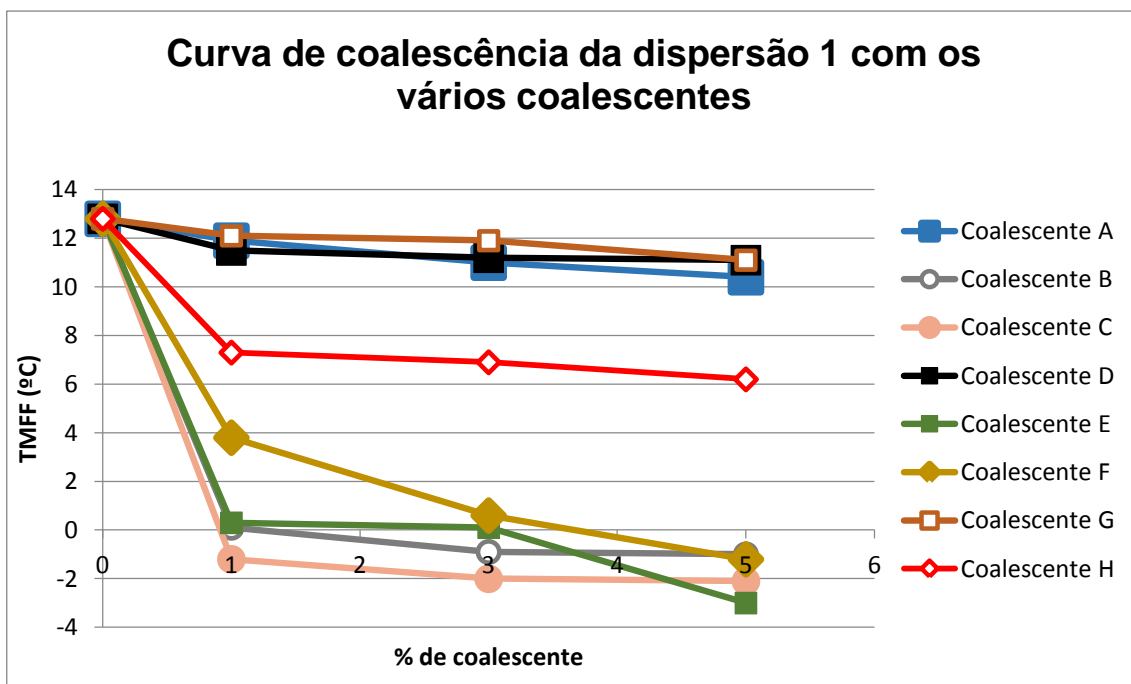


Figura 4.17: Curva de coalescência da dispersão 1 com os diferentes coalescentes.

Dispersão 2 (Copolímero Vina/Veova)

Para a dispersão 2, devido a incompatibilidades a partir de 1% com os coalescentes D e E, as respectivas curvas de coalescência não foram apresentadas. Como mencionado anteriormente, o coalescente E devido ao facto de ser incompatível com a Veova e o coalescente D devido à insolubilidade do mesmo com a água, sendo impossível de realizar uma leitura do TMFF.

Pela análise da figura 4.18, consegue-se perceber com nitidez que os coalescentes mais eficazes para diminuir o TMFF são os coalescentes B, C e F e são aqueles que formam filmes transparentes, coesos e isentos de qualquer anomalia.

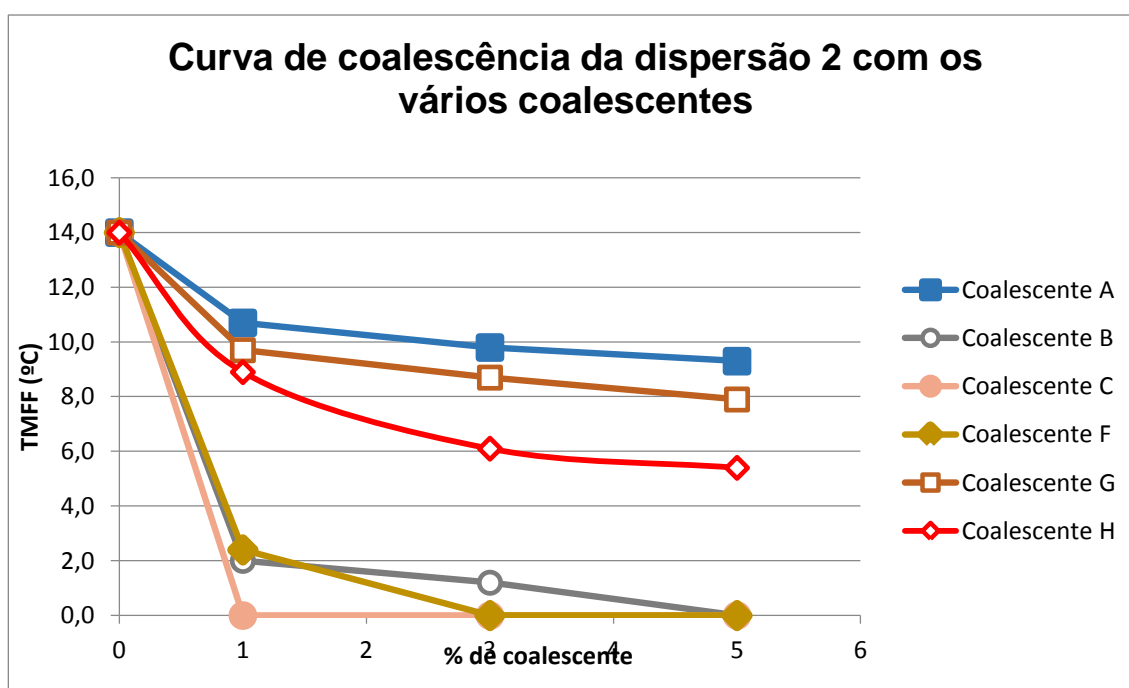


Figura 4.18: Curva de coalescência da dispersão 2 com os diferentes coalescentes.

Dispersão 3 (Copolímero Vina/Veova)

De forma muito semelhante à dispersão 2, visto serem ambas da mesma família, apresentam as mesmas incompatibilidades com os coalescentes D e E e os coalescentes que mais baixam o valor do TMFF são o B e o C. É de destacar, em comparação com a dispersão 2, que o coalescente F e G para esta dispersão afeta de forma mais significativa o valor do TMFF (ver figura 4.19) do que a dispersão anterior. Visto que ambas as dispersões apresentam as mesmas formulações, apenas diferindo no rácio dos monómeros, isto é, se aumentarmos a quantidade de Veova na dispersão, este irá influenciar a funcionalidade dos dois coalescentes em questão, fazendo com que estes diminuam mais o TMFF da dispersão. O coalescente G precisa de maior quantidade na dispersão, mais concretamente de 5%, para se obter os mesmos resultados que os coalescentes B e C apresentam. O coalescente H por sua vez, com o aumento da quantidade de Veova na dispersão, teve o efeito contrário e teve um comportamento menos eficaz na diminuição do TMFF do que com a dispersão 2.

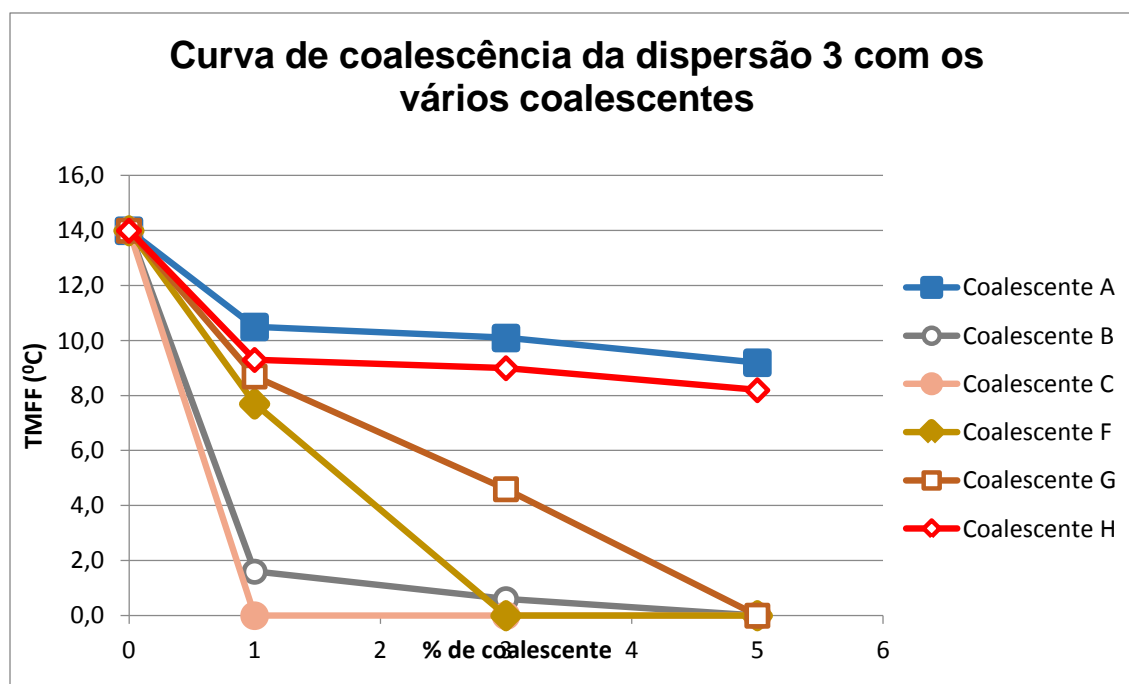


Figura 4.19: Curva de coalescência da dispersão 3 com os diferentes coalescentes.

Dispersão 4 (Copolímero Vina/Veova)

Após a análise da figura 4.20, concluímos que o coalescente C e F são os mais eficazes na diminuição do TMFF, apenas com 1% de adição. O coalescente B, só a partir da adição de 3% consegue atingir um TMFF tão baixo quanto os coalescentes C e F. Nesta dispersão, os coalescentes G e H apresentam uma ligeira incompatibilidade com a dispersão, em que o filme se apresenta com “olhos”. Este comportamento deve-se ao carácter parcialmente hidrofílico dos coalescentes, visto que estes apresentam uma hidrossolubilidade bastante baixa, o que implica que a redução do TMFF não seja tão acentuada.

Em comparação com as outras 3 dispersões apresentadas anteriormente, verifica-se que o efeito que o coalescente B tem na diminuição do TMFF é muito inferior as restantes devido ao facto de esta dispersão não apresentar colóides protectores. Os colóides protectores, para este coalescente, ajudam a ligar melhor a molécula com o resto da dispersão, apresentando assim melhor resultados na diminuição do TMFF.

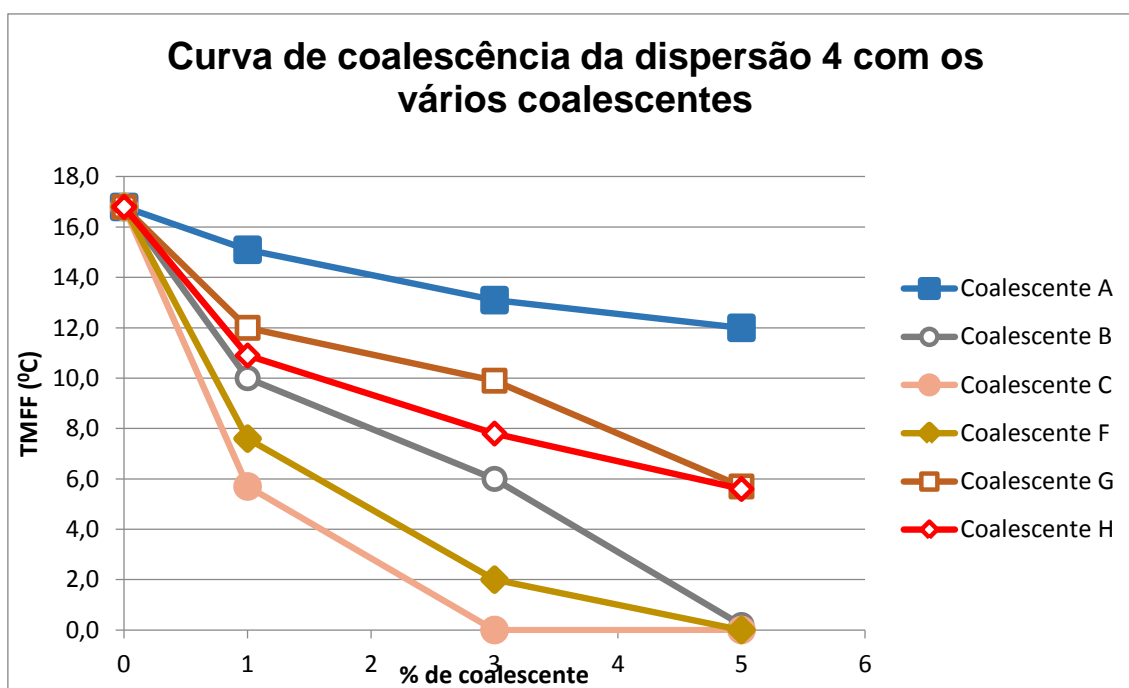


Figura 4.20: Curva de coalescência da dispersão 4 com os diferentes coalescentes.

Dispersão 5 (Copolímero Estireno/Acrílicos)

A dispersão 5, sem adição de nenhum coalescente, apresenta um TMFF relativamente baixo, o que origina que aquando da adição dos mesmos, tenham os coalescentes maior ou menor capacidade de diminuir o valor do TMFF, estes apresentem valores a rondar os 0°C ou mesmo valores negativos (figura 4.21). Como pode ser vista na tabela apresentada no Anexo E, quase todos os valores de TMFF após a adição dos coalescentes são valores iguais ou inferiores a 0 °C. O coalescente D, à semelhança do que aconteceu com as outras dispersões, o filme apresenta “olhos”, indicando que o coalescente é ligeiramente incompatível com a dispersão. Todos os restantes coalescentes, exceptuando o coalescente A, a partir da adição de 1%, obtém-se valores de TMFF inferiores a 0 °C. O coalescente A, apenas com concentrações de 5% é que consegue ter valores de TMFF iguais a 0 °C. Comparativamente às restantes dispersões, é possível visualizar que este composto é um coalescente que não é incompatível com as dispersões, mas é pouco eficaz na diminuição do TMFF, devido à sua natureza, visto que este é um álcool.

Aquando da aplicação do coalescente H nesta dispersão, a aplicação do filme na máquina não foi imediata, o que originou que se verificasse no dia seguinte que a dispersão tinha aumentado a sua viscosidade em relação à amostra original. Para confirmar a existência desse aumento, realizou-se a estabilidade da dispersão após a adição de 1% de coalescente, isto é, verificou-se como a viscosidade da dispersão se comporta ao longo do tempo. Os resultados obtidos estão representados na tabela 4.3.

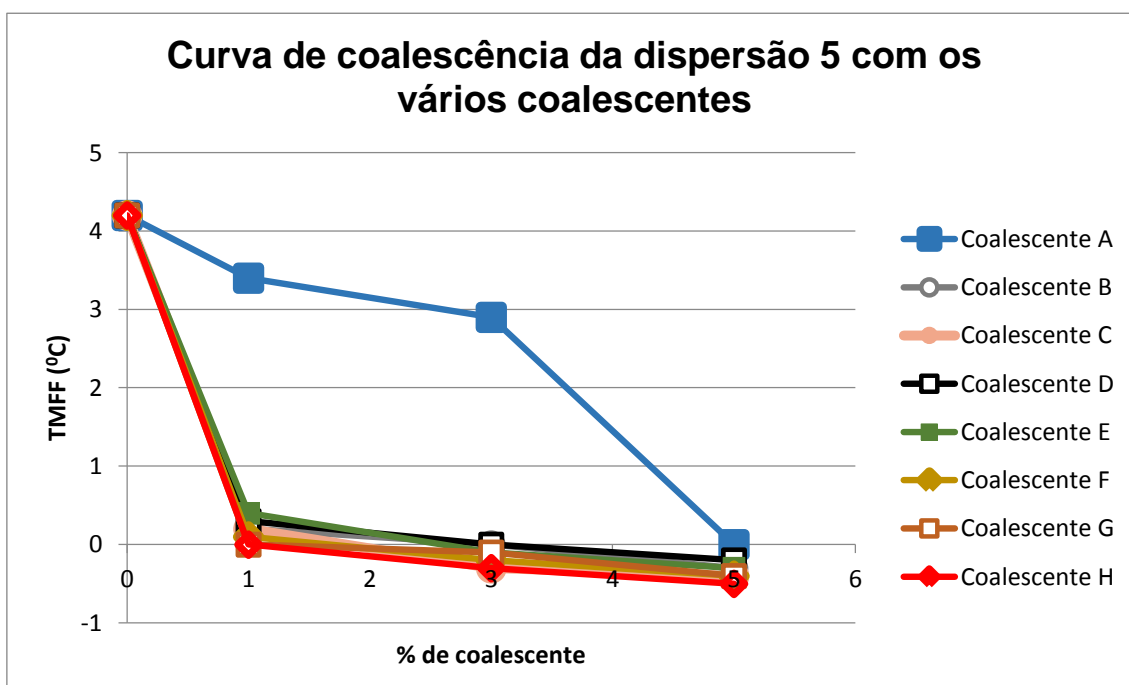


Figura 4.21: Curva de coalescência da dispersão 5 com os vários coalescentes.

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 4.3: Comportamento da viscosidade da dispersão 5 ao longo do tempo.

	Viscosidade (mPa.s)
Amostra Inicial	6740
Amostra c/ 1% do coalescente H	10740
Amostra c/ 1% do coalescente H (2º dia)	13500
Amostra c/ 1% do coalescente H (3º dia)	13940
Amostra c/ 1% do coalescente H (4º dia)	13940
Amostra c/ 1% do coalescente H (5º dia)	13760
Amostra c/ 1% do coalescente H (6º dia)	13560
Amostra c/ 1% do coalescente H (7º dia)	11280
Amostra c/ 1% do coalescente H (8º dia)	11120

Após alguma pesquisa, constatou-se que o coalescente em causa funciona não só como coalescente, mas também como plastificante temporário, justificando o aumento de viscosidade acima demonstrada. Após alguns dias, verifica-se que a viscosidade vai diminuindo devido à evaporação do coalescente da dispersão, mas nunca voltando a ter a viscosidade inicial.

Dispersão 6 (Copolímero Estireno/Acrílicos)

À semelhança com o que aconteceu com as dispersões anteriores, o coalescente D continua a apresentar incompatibilidade com a dispersão 6. Os restantes formam filmes transparentes, coesos e sem incompatibilidades, sendo que os mais eficazes na diminuição do TMFF são os coalescentes B e C (figura 4.22). Apesar destes dois serem os mais eficazes, os coalescentes E e F também apresentam bons resultados, podendo ser boas opções de escolha, apesar de necessitarem de maiores concentrações para conseguirem diminuir o TMFF para valores abaixo de 0 °C.

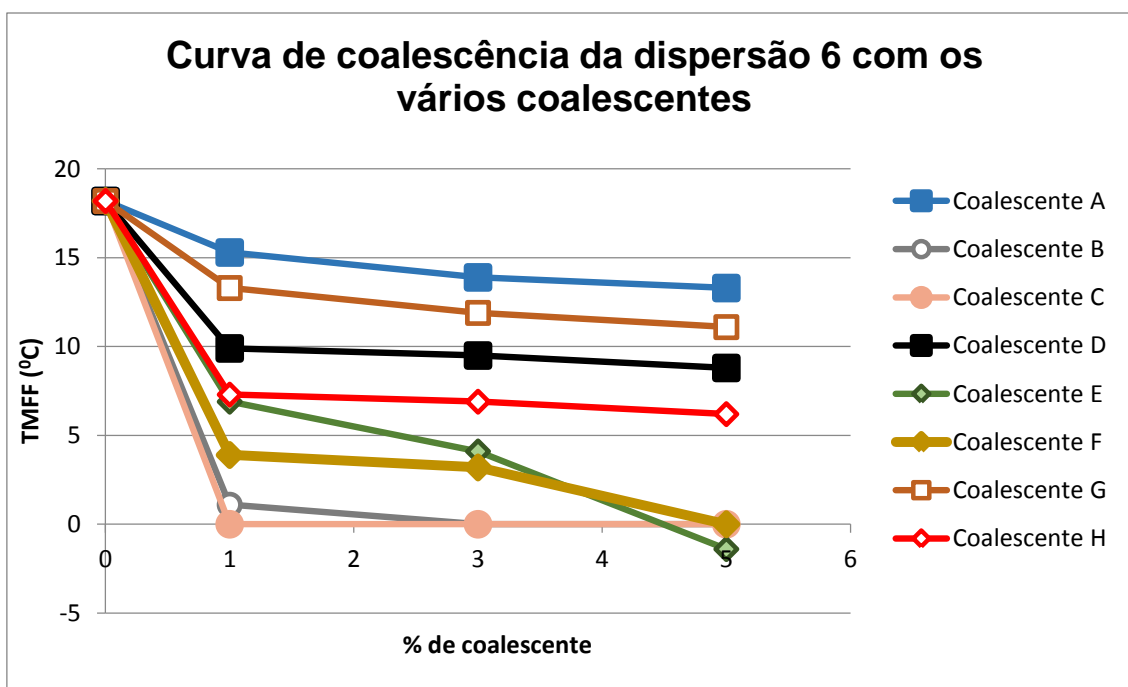


Figura 4.22: Curva de coalescência da dispersão 6 com os vários coalescentes.

Dispersão 7 (Copolímero Acrílicos Puros)

Para esta dispersão, houve 4 coalescentes que apresentaram incompatibilidades com esta dispersão (ver tabela 4.1), nomeadamente os coalescentes C, D, G e H. O coalescente D, como já foi visto nas outras dispersões, apresenta incompatibilidades devido ao facto de este ser muito hidrofóbico, o que faz com que apresente valores de TMFF altos. Aquando da adição de 5% de coalescente, a incompatibilidade era tão grande que não foi possível ler-se o valor do mesmo.

Quanto ao coalescente H, apesar da incompatibilidade verificada no filme, apresenta uma diminuição do TMFF bastante boa comparativamente a alguns coalescentes. Esta incompatibilidade deve-se ao facto deste composto ser estável apenas em soluções ácidas ou neutras, o que não se verifica nesta dispersão visto que tem um pH 7,5-9,0.

O coalescente C, aquando da sua adição, apresenta uma incompatibilidade semelhante ao coalescente E com as dispersões Vina/Veova, destabilizando a emulsão e tornando a leitura do TMFF impossível de se concretizar. Com base em pesquisa realizada, pensa-se que a destabilização observada possa dever-se a um dos monómeros utilizados na produção desta dispersão ser muito reactivo com grupos carboxilos, ésteres e vinilo. O coalescente em questão é um éster e ao ser colocado na dispersão, pode reagir com o monómero residual e destabilizar a emulsão [25].

Relativamente ao coalescente G, a incompatibilidade apresentada para esta família de dispersões pode dever-se ao facto de estas dispersões serem compostas por monómeros

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

macios, e, como este coalescente é praticamente insolúvel em água, interagindo directamente com as partículas do polímero. O coalescente em questão também funciona como plastificante, e portanto é possível que seja necessário que o polímero apresente uma T_g maior, isto é, que seja mais duro para compensar o efeito plastificante do coalescente.

Constatou-se que, para este coalescente, apenas as dispersões que contêm no seu sistema de estabilização emulsionantes e colóides protectores não apresentam incompatibilidade com a dispersão. As restantes dispersões que contêm apenas um dos estabilizadores mencionados no parágrafo anterior apresentam incompatibilidade com as emulsões aquosas. Isto pode significar que para utilizar o coalescente em causa é necessário uma estabilização da emulsão com ambos os compostos.

A figura 4.23 demonstra o comportamento da dispersão com os vários coalescentes.

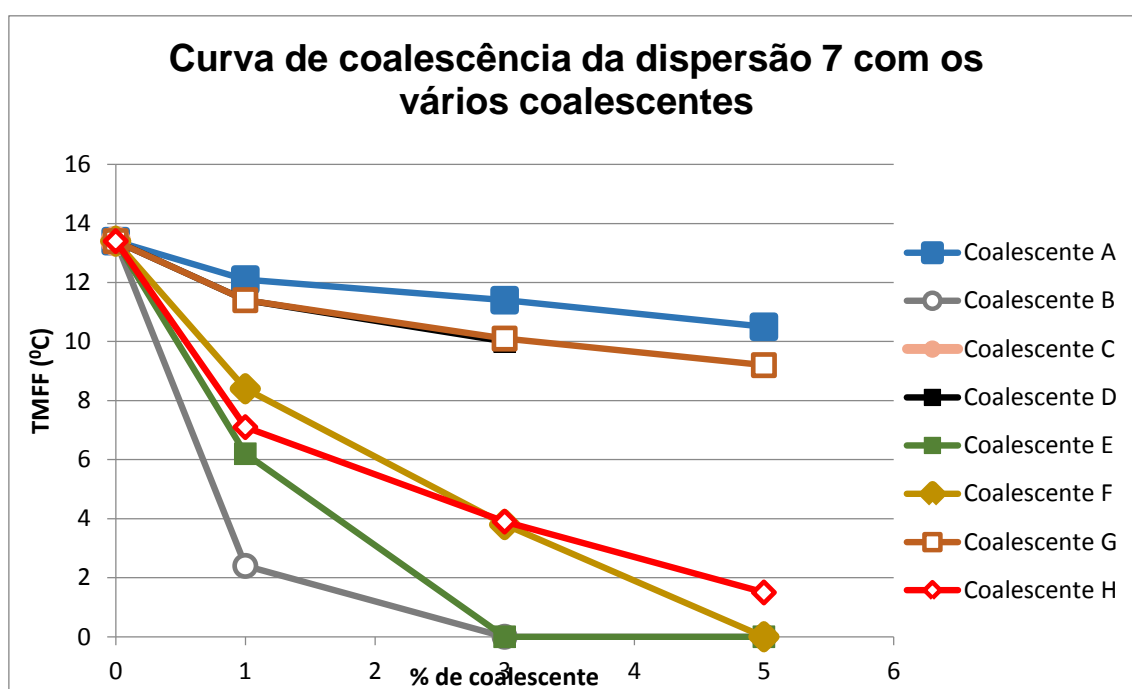


Figura 4.23: Curva de coalescência da dispersão 7 com os vários coalescentes.

Dispersão 8 (Copolímero Acrílicos Puros)

Através da análise da figura 4.24, observa-se que os coalescentes que mais efectivamente diminuem o valor do TMFF são os coalescentes B, E, F e H. Constata-se que o coalescente F necessita de maiores concentrações na dispersão, nomeadamente a partir de 3%, para conseguir ter o mesmo efeito que os restantes coalescentes.

O coalescente H apresenta para esta dispersão uma boa eficácia na diminuição do TMFF, mas devido ao facto de o filme formado apresentar olhos (mais concretamente a partir dos 3%), o que sugere que existe incompatibilidade com a dispersão, não é recomendável a sua utilização. De forma semelhante à dispersão 7, este composto é estável apenas em

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

soluções ácidas ou neutras. A dispersão em causa apresenta um pH entre 7,5-9,0, o que pode explicar a incompatibilidade obtida.

O coalescente G, à semelhança com a dispersão 7, apresenta incompatibilidade com a dispersão 8, formando olhos no filme. A causa dessa incompatibilidade, explicada no subcapítulo 4.2.7, pode dever-se ao facto de este polímero ser macio e devido ao efeito plastificante do coalescente, ser melhor um polímero mais duro e por consequente, monómeros mais duros.

O coalescente C, aquando da sua adição, apresenta uma incompatibilidade semelhante ao coalescente E com as dispersões Vina/Veova, destabilizando a emulsão e tornando a leitura do TMFF impossível de se concretizar. Com base em pesquisa realizada, pensa-se que a destabilização observada possa dever-se a um dos monómeros utilizados na produção desta dispersão ser muito reactivo com grupos carboxilos, ésteres e vinilo. O coalescente em questão é um éster e ao ser colocado na dispersão, pode reagir com o monómero residual e destabilizar a emulsão [25].

O coalescente E é o que apresenta melhor capacidade de diminuir o TMFF da dispersão, apresenta um filme coeso e isento de grumos ou olhos, e com apenas 1% de adição do mesmo, consegue diminuir o TMFF de 15,2 °C para 3,1 °C. O coalescente B também se apresenta como um bom coalescente diminuindo significativamente o valor do TMFF de 15,2 °C para 4,4 °C.

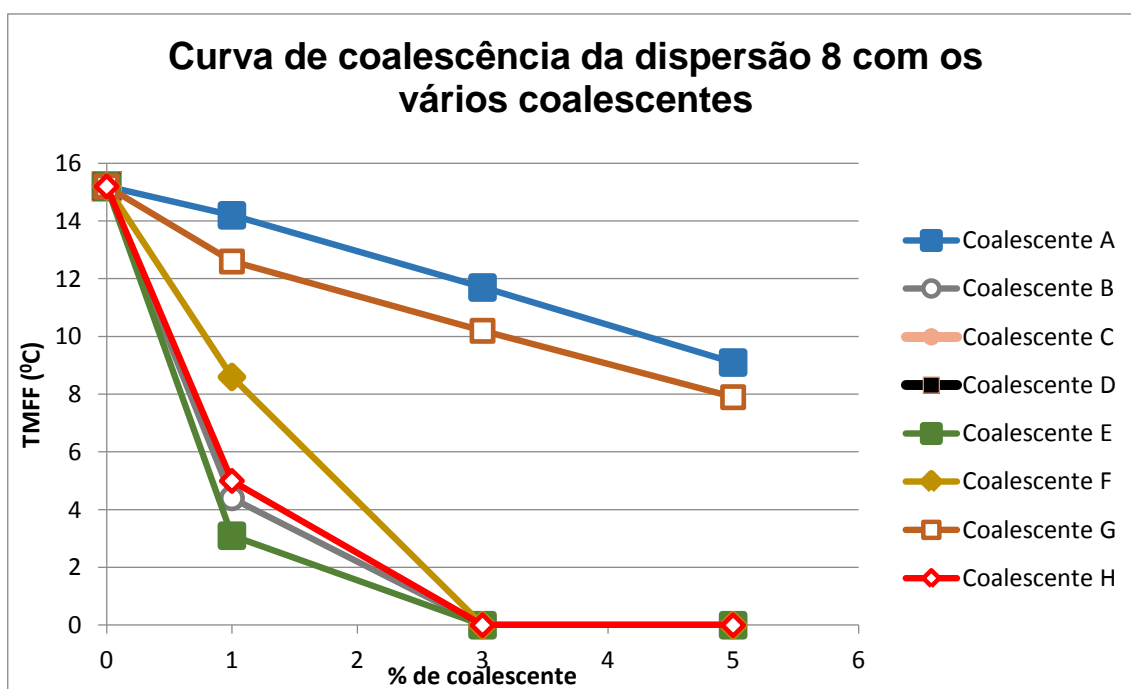


Figura 4.24: Curva de coalescência da dispersão 8 com os vários coalescentes

5. Conclusões

Esta dissertação teve como objectivo o estudo de curvas de diluição e curvas de coalescência de resinas alquídicas e dispersões aquosas.

Concluiu-se que para as curvas de diluição, os solventes que diluem mais as resinas são os solventes 3,5,6 e 7. As resinas que apresentam uma curva de diluição que favorece o alto teor de sólidos apesar da adição do solvente e consequente descida atenuada da viscosidade são as resinas C, E com a adição do solvente 2. Nenhum dos solventes utilizados causou turvação na resina.

Na resina E com adição do solvente 5, concluiu-se que não se verifica aumento da viscosidade ao longo das sucessivas diluições, não se obtendo um comportamento semelhante ao dos hidrogéis. Nesta mesma resina, os solventes que mais fizeram decair a viscosidade foram os solventes 5,6 e 7, obtendo valores de viscosidade muito baixos.

Para as curvas de diluição, conclui-se que os solventes com um melhor poder de solvência são solventes das famílias das cetonas e estéres, caso o cliente pretenda que a resina contenha uma viscosidade muito baixa, mas com o teor em sólidos alto, em relação à resina original.

Em relação às curvas de coalescência, concluiu-se que o coalescente D é um péssimo coalescente para todas as dispersões aquosas, apresentando incompatibilidade com todas elas. Concluiu-se também que o coalescente E apresenta apenas incompatibilidade com as dispersões da família copolímero Vina/Veova, e os coalescentes G e H apresentam compatibilidade parcial com algumas dispersões, nomeadamente as dispersões 1,4,7,8.

O coalescente C apresenta incompatibilidade apenas com as dispersões de acrílicas puras. Apesar disso, é um coalescente que diminui consideravelmente o TMFF e que é totalmente compatível com as dispersões estudadas.

Concluiu-se também que o coalescente A, apesar de ser compatível com todas as dispersões estudadas, apresenta um efeito muito baixo na diminuição do valor de TMFF, não sendo recomendado o seu uso para este efeito.

O coalescente B apresentou uma boa resposta na diminuição do TMFF, sendo altamente recomendado a sua utilização para este efeito, bem como uma compatibilidade total com todas as dispersões.

Dentro dos coalescentes denominados “verdes”, o que apresenta uma melhor resposta à diminuição do TMFF e uma óptima compatibilidade com as dispersões é o coalescente F, demonstrando melhores resultados para dispersões da família Vina, Vina/Veova, e Estireno/Acrílico.

Para o coalescente E, conclui-se que este não deve ser utilizado para dispersões da família Vina/Veova, mas para as restantes famílias de dispersões aquosas, é um bom coalescente cumprindo bem a sua função de diminuir o valor do TMFF.

5. Conclusões

Conclui-se portanto que, para a diminuição do valor do TMFF das dispersões aquosas deve-se utilizar coalescentes da família dos ésteres ou glicol ésteres, neste caso os coalescentes (B,C,E,F), visto que apresentam boa compatibilidade para quase todas as dispersões, bem como têm um maior efeito na diminuição do valor do TMFF, necessitando para produzirem esse efeito quantidades entre os 1% e 3% de coalescente.

6. Trabalho Futuro

Como trabalho futuro seria interessante proceder-se à realização das curvas de diluição de todas as resinas alquídicas produzidas pela Resiquímica-Resinas S.A., experimentando diversos solventes, de forma a proporcionar ao cliente uma maior variedade de informação quanto aos solventes que pode utilizar, bem como qual o solvente mais indicado para a diluição que o cliente pretende fazer.

Relativamente às dispersões aquosas, como trabalho futuro seria interessante a formulação de produtos com valores de TMFF à volta de 0°C, visto que o uso de coalescentes considerados de COV's tem tido cada vez mais restrições por causa dos impactos ambientais.

7. Bibliografia

- [1] “ Resiquímica”, [Online], Available: <http://www.resiquimica.pt/site/index.php>, acedido 24 de Março de 2015.
- [2] “Manual de acolhimento a novos colaboradores”, Resiquímica 2011.
- [3] “Mundo Educação”, [Online], Available: http://www.mundoeducacao.com/upload/conteudo_legenda/4b1599a1332ab239ae1080309275836c.jpg.
- [4] H. von Pechmann (1898) “Ueber Diazomethanund Nitrosoacylamine”, 31, 2640-2646 [Online]. Available: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k90751n/f312.image.langEN>
- [5] Wallace H Carothers (1938), “Linear polyamides suitable for spinning into strong pliable fibers”, US Patent 2,130,523.
- [6] Baumann, E. (1872), Ueber einige Vinylverbindungen (On some vinyl compounds), Annalen der Chemie und Pharmacie, 163: 308-322. [Online]. Available: <https://books.google.pt/books?id=HNXyAAAAMAAJ&pg=PA308&hl=pt>.
- [7] Herman Staudinger (1920), Uber Polymerization (on Polymerisaton) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1920, 33, 1073.
- [8] A.M.Ramos, Apontamentos da disciplina Ciência dos Polímeros, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- [9] Cristina Lima, “ Polímeros e Materiais Poliméricos”, [Online], Available: <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>
- [10] S. Carvalho e L. Garcia, *Química Analítica*, Sintra: Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.
- [11] F. N. Jones, “Alkyd Resins,” em “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley, 2012, pp. 429-446.
- [12] C.H. Hare, *Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition*; Technology Publishing Company: Pittsburgh, 1994.
- [13] D. Hartmann, Dissertação de Mestrado - *Resinas Alquídicas Base Água Emulsionadas por Inversão de Fase*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

7. Bibliografia

- [14] Marta Boaventura, *High Solids Alkyd Resins*, Faculdade de Engenharia do Porto, Janeiro de 2005.
- [15] N. Thanamongkolit, Master Thesis - *Modification Of Tung Oil For Bio-Based Coating*, University of Akron, 2008.
- [16] H.Panda, Master Thesis - *Alkyd Resin Technology Handbook*, Asia Pacific Business Press, 2010.
- [17] S.M.P. Meneghetti, *A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel*, Revista Virtual de Química, 2013, 63-73.
- [18] S.Carvalho, A.Pelado, J.Carvalho, *Curso de química Aplicado à Fábrica de Dispersões*, Resiquímica, Mem-Martins, 1993.
- [19] Catarina Santos, Dissertação de Mestrado - *Caracterização de Adesivos baseados em Dispersões Aquosas Vinílicas*, Instituto Superior Técnico, Outubro de 2008.
- [20] Fabiano A. N. Fernandes, Liliane M. F. Lona, *Introdução À Modelagem De Sistemas de Polimerização*, Editora Booklink, 1ª Edição, 2004.
- [21] H. B. Yamak, *Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers*, Polymer Science, 35-72.
- [22] Educa Madrid [Online]. Available:
<http://www.educa.madrid.org/web/cc.nsdelasabiduria.madrid/Ejercicios/2b/Biologia/Lipidos/mice-las.jpg>.
- [23] *Reciclagem nos Produtos da Gama Resiquímica – Parte 2: Homopolímeros Vinílicos*, Resiquímica, Mem-Martins, 2007.
- [24] Artur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger, *BASF Handbook On Basics of Coating Technology*, 2007.
- [25] Case Western Reserve University, [Online]. Available:
<https://www.case.edu/ehs/ChemSafety/compatComplex.pdf>.

Anexos

Anexos

Anexo A – Valores de TMFF da dispersão 1

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	12,8							
1	11,9	0,1	-1,2	11,5	0,3	3,8	12,1	7,3
3	11,0	-0,9	-2,0	11,2	0,1	0,6	11,9	6,9
5	10,4	-1,0	-2,1	11,1	-3,0	-1,2	11,1	6,2

Anexos

Anexo B – Valores de TMFF da dispersão 2

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	14,0							
1	10,7	2,0	0,0*	-	-	2,4	9,7	8,9
3	9,8	1,2	0,0*	-	-	0,0	8,7	6,1
5	9,3	0,0*	0,0*	-	-	0,0	7,9	5,4

*: valores abaixo de 0°C.

Anexos

Anexo C – Valores de TMFF da dispersão 3

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	14,0							
1	10,5	1,6	0,0*	-	-	7,7	8,7	9,3
3	10,1	0,6	0,0*	-	-	0,0	4,6	9,0
5	9,2	0,0*	0,0*	-	-	0,0	0,0	8,2

*: valores abaixo de 0°C

Anexos

Anexo D – Valores de TMFF da dispersão 4

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	16,8							
1	15,1	10,0	5,7	-	-	7,6	12,0	10,9
3	13,1	6,0	0,0*	-	-	2,0	9,9	7,8
5	12,0	0,2	0,0*	-	-	0,0*	5,7	5,6

*: valores abaixo de 0°C

Anexos

Anexo E – Valores de TMFF da dispersão 5

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	4,2							
1	3,4	0,2	0,2	0,3	0,4	0,1	0,0	0,0
3	2,9	0,0	-0,3	0,0	-0,1	-0,2	-0,1	-0,3
5	0,0	-0,3	-0,4	-0,2	-0,3	-0,4	-0,4	-0,5

Anexos

Anexo F – Valores de TMFF da dispersão 6

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	18,2							
1	15,3	1,1	0,0	9,9	6,9	3,9	13,3	7,3
3	13,9	0,0	0,0	9,5	4,1	3,2	11,9	6,9
5	13,3	0,0	0,0	8,8	-1,4	0,0	11,1	6,2

Anexos

Anexo G – Valores de TMFF da dispersão 7

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	13,4							
1	12,1	2,4	-	11,4	6,2	8,4	11,4	7,1
3	11,4	0,0	-	10,0	0,0*	3,8	10,1	3,9
5	10,5	0,0	-	-	0,0*	0,0*	9,2	1,5

*: valores abaixo de 0°C

Anexos

Anexo H – Valores de TMFF da dispersão 8

	TMFF (°C)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
% de coalescente								
0	15,2							
1	14,2	4,4	-	-	3,1	8,6	12,6	5,0
3	11,7	0,0	-	-	0,0*	0,0	10,2	0,0*
5	9,1	0,0	-	-	0,0*	0,0	7,9	0,0*

*: valor abaixo de 0°C

